



# Evolution des microstructures des serpentinites en contexte convergent: effet du degré de métamorphisme et de la déformation.

Anne-Line Auzende

## ► To cite this version:

Anne-Line Auzende. Evolution des microstructures des serpentinites en contexte convergent: effet du degré de métamorphisme et de la déformation.. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2003. Français. NNT: . tel-00825144

**HAL Id: tel-00825144**

**<https://theses.hal.science/tel-00825144>**

Submitted on 23 May 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Numéro d'ordre : DU 1426**

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL  
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES  
382**

**THESE**

**Présentée pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR D'UNIVERSITE  
(Spécialité : Pétrologie)**

**PAR**

**Anne line AUZENDE  
Diplômée d'Etudes Approfondies**

**Evolution des microstructures des serpentinites en  
contexte convergent: effet du degré de métamorphisme et  
de la déformation.**

**Soutenue publiquement le 9 juillet 2003, devant la commission d'examen**

**Rapporteur : Bruno GOFFE  
Rapporteur : Bernard GROBETY  
Examineur : Elena BELLUSO  
Examineur : Daniel VIELZEUF  
Directeur de thèse : Bertrand DEVOUARD  
Directeur de thèse : Stéphane GUILLOT  
Directeur de thèse, invité : Alain BARONNET  
Invitée : Isabelle DANIEL**



## - Avant propos -

J'ai longtemps hésité à faire un volume supplémentaire simplement dédié aux remerciements, car nombreux sont ceux qui m'ont aidée au cours de cette quête initiatique qui a abouti à ce qui suit... Volume qui certainement aurait remporté un plus grand succès que le manuscrit de thèse en lui-même, je n'en doute pas ! Mais, pour ne pas encombrer vos bibliothèques, et ne pas avoir sur la conscience l'abattage de milliers d'arbres, je vais tenter de résumer toute ma reconnaissance dans les quelques lignes qui vont suivre.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement les membres du team serpentines. Sans leur soutien inconditionnel, ce travail aurait sans doute tendu vers le mythe de l'arlésienne... Outre leur précieuse aide pour tout ce qui touche à la science, je leur suis aussi extrêmement reconnaissante pour les qualités humaines qu'ils su montrer au cours de ces années. Merci donc à Bertrand Devouard, sans qui ce sujet n'aurait sans doute jamais vu le jour et qui a su tempérer aussi bien les périodes de dérives hystériques que celles de grand désespoir. Merci aussi à Stéphane Guillot, alias Guiguï, qui a su par son exceptionnel enthousiasme me faire avancer sur le chemin serpentant des serpentinites. Enfin, merci au grand manitou, Alain Baronnet, pour son aide précieuse au cours de ce travail, mais aussi pour avoir eu la patience de m'enseigner les finesses de la pétanque et du tennis. Une bonne façon de montrer qu'il n'y a pas que les serpentines, dans la vie !! Je tiens aussi à remercier Isabelle Daniel, qui a participé à part entière à ce travail de thèse, particulièrement en m'initiant aux secrets de la spectroscopie Raman.

Ma reconnaissance va aussi aux membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à mon travail, et qui ont eu le courage braver la chaleur caniculaire du mois de juillet pour discuter serpentines.... Merci donc à Bruno Goffé, Bernard Grobety, Elena Belluso et Daniel Vielzeuf.

Enfin, toujours dans le cadre du travail, je voudrais remercier tous les ingénieurs qui m'ont entre autres aidée à dompter les machines les plus sauvages : Serge à Marseille pour le MET, H Cardon et Gilles à l'ENS Lyon pour le spectromètre Raman, Mme Veschambres à Clermont pour les séances de microsonde. Merci aussi pour les superbes lames minces à Mme Clermont (de Lyon...).

Maintenant, le travail se complique. Comment remercier toutes ces personnes qui m'ont entourée sans pour autant que ça ait l'air d'un extrait de bottin ? Car vous avez été nombreux à égayer ces quelques années, et ce dans tous les laboratoires que j'ai pu hanter.

Commençons donc par les clermontois. N'oublions pas les anciens, témoins de mes premiers pas dans la cour des grands. Merci à vous, collègues de goûter improvisés et de cafés. Parmi les piliers du labo, nous retrouverons ce cher François, chef du café matinal (à 5h du mat', ça s'impose !!). Et puis Tonio, qui nous a fait vivre au rythme de l'onde gracieuse de sa coupe de cheveux... Brienc, le breton, Gonc, qui nous a fait découvrir les coutumes d'un Portugal peu connu (avec un souvenir ému pour ma rencontre avec le toutou portugais dès mon entrée en DEA...), Pablo, le plus américain mais non moins latin

de nous tous, les Michon (alïais Laurent et Sophie, qui ont amorcé le concours bébé entre bureaux, Zam et son éternelle bonne humeur, Hugues le sage, presque voisin de l'incontournable Yvan, notre chef autoproclamé des thésards..... Pierre, mannequin officiel de tous les gilets qui existent, et Tahar, monsieur Haute Pression. Et puis un autre méridional, Franky le motard fou, toujours près à discuter le bout de gras. Olivier et ses blagues, à écouter de préférence l'après midi, après la digestion, Caro, notre miss almost made in england. Et puis, il y a évidemment Fab, le f...de alf, compagnon de route depuis le DEA. Si on s'était douté !!!! Remerciements tout particulier à mes deux cobureaux, ie. Nath, ma comparse de soldes, deuxième dinde du labo (titre que nous revendiquons avec fierté) et Arnaud et son petit canard, avec ses fous rires incontrôlables, et d'ailleurs incontrôlés (faut toujours que je fasse développer cette photo où tu t'es comme qui dirait attaché à mon boa en plumes).

Ensuite, des "nouveaux" nous ont rejoint, au fil de toutes ces années. Et parmi ces nouveaux, il y a Estelle, qui m'a fait découvrir entre autres la joie des concours de bellotte auvergnats, et a partagé avec Nath B. des soirées mémorables, de celles où l'esprit s'envole (les atterrissages n'étant toutefois pas toujours contrôlés, mais passons). Toutes deux ont largement aidé à égayer ma dernière année clermontoise ; merci les miss !! Mais il y a évidemment beaucoup d'autres qui nous ont rejoint et qui ont contribué à préserver cette ambiance sympa du 5 rue Kessler. Merci donc à Jérôme, Etienne, Emilie (qui a eu la générosité de nous faire partager sa joie en nous annonçant lors du pot ses fiançailles avec Ydriss), aux deux Séverine, Julie, Manu (qui nous apporte un point capital dans le concours précédemment cité), Vincianne, Yo, Perrine, J-F....

Un immense merci maintenant au gang des Lyonnais, qui font du RG un étage dont on parle dans le monde entier. Parmi les membres d'honneur de l'ancien geolardum, comment ne pas commencer par Marie Paule, qui par sa bonne humeur et ses devises toujours à propos (pour les curieux, il existe un ouvrage qui en reprend les meilleures), fait de ce laboratoire un endroit vraiment à part. Avec la bénédiction de notre grand chef, j'ai nommé Jean Marc Lardeaux. Pour les thésards, je ne peux pas évoquer le RG sans parler de Gwelt, notre calme breton, de Jo, qui porte les couettes à merveille, ni de Dadou et Lenka, couple mythique, Schwartzy, utilisateur de la tapette qui trône dans la salle conviviale, Christophe le terrible et Philou, notre rugbyman à tout faire, même les bêtises..... Merci à Véro de ne pas avoir fait de scandale en découvrant son mac transformé par nos soins en un superbe ibook bleu pétard (fallait pas demander...). Spéciale dédicace à Schwartzy, mister Alpes (un homonyme ayant déjà pris le titre de mister univers..), qui outre sa participation active à tous les tours pendables commis dans la place, a éclairé avec une gigantesque lampe torche tous les coins et recoins des Alpes qu'il affectionne tant ! Et encore une pensée pour les nouveaux arrivants, JP et tous les autres.

Nous continuerons avec le staff marseillais.. N'étant pas en période de défi, je mélangerai donc allègrement les permanents et non permanents (autrement dit, ammovibles) du CRMC². Pour commencer, un grand merci à Olive, même s'il s'est retrouvé un beau matin avec un bureau très "Spice Girl" pour nous avoir affublé, Anne Solenn et moi, de ce surnom ridicule... Merci à Fabien, notre ingénieur informaticien (oui, il aime les ordinateurs, et aussi windows 98) qui fait le déplacement même pendant les



vacances pour dépanner les thésards en détresse... Gracias à Georges, espagnol...euh non, catalan d'origine, toujours de bonne humeur, et à Jacek, mon partenaire de double dorénavant expatrié à Paris. Un grand merci à l'équipe du café du matin : Jérôme, Francis, Gilles, Jean Claude, Domi, etc etc.... Pensée à tous les autres Suzanne la METeuse, Evelyne et Guillaume, qui ont dévoilé des trésors d'ingéniosité pour me divertir en fin de rédaction (on aurait par contre pu se passer de Matrix Le retour...), Vincent, Régis, Laurent, Véro, et tous les autres.... Sans oublier bien évidemment tout le staff des quartiers Nord ! J'entends mes anciens profs / nouveaux collègues, qui ont accompagné cette évolution géologique, depuis mes premiers pas en DEUG jusqu'à la transition étudiant / enseignant ! Merci à vous, Christian, Christine, Alain, JJ, ....

Et maintenant, un grand merci à tous les autres, que j'ai rencontré au cours de mes pérégrinations hexagonales. Mes petits camarades grenoblois Manu et Mumu, qui entretiennent aussi, plus ou moins directement, des relations privilégiées avec les serpentines. Merci aussi à Etienne B., héros Ramanesque, Céline la parisienne voyageuse, Omar.... Un grand merci aussi à ceux qui m'ont accueilli sans rechigner au cours de mes séjours. Boule, qui n'a pas paniqué en me voyant débarquer avec mes trois valises alors qu'il ne me connaissait pas ! Et puis, un gigantesque merci à Pascale, Anaïs et Marion, qui m'ont acceptée dans leur extraordinaire cocon familial pendant de longs mois, et m'ont permis, pendant la rédaction sortir la tête de l'eau !

J'en oublie, je le sais. Alors, je m'excuse auprès de tous ceux là. Mais vous êtes tellement nombreux à avoir pimenté ma vie ces dernières années que la tête m'en tourne. Alors, un immense, un colossal merci à tous ceux qui ne sont pas nommés ici et qui auront toutefois participé à cette aventure....

Pour terminer, je dis merci à ma famille. Papa, maman et Claire, ma petite sœur. Sans vous, je n'en serais certainement pas là. Je ne serai même nulle part, soit dit en passant.

Voilà, cher lecteur, vous pouvez maintenant tourner la page et commencer une lecture un peu plus sérieuse. Pour ceux qui ne s'en tiennent qu'aux remerciements, vous pouvez retourner à vos activités....

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	4
----------------------------	---

## CHAPITRE I. PRESENTATION DES SERPENTINES

---

I.1. Généralités .....	6
I.1.1. Structure et classification des phyllosilicates.....	6
I.1.2. Notion de désaccord paramétrique.....	8
I.1.3. La famille des serpentines.....	9
I.1.3.1. Définition.....	9
I.1.3.2. Textures et propriétés optiques.....	10
I.2. Microstructures des serpentines.....	14
I.2.1. Lizardite .....	14
I.2.1.1. La maille cristallographique.....	16
I.2.1.2. Polytypisme et variations structurales.....	18
I.2.1.3. Imagerie électronique de la lizardite.....	18
I.2.2. Antigorite.....	20
I.2.2.1. La maille cristallographique.....	20
I.2.2.2. Le polysomatisme de l'antigorite.....	22
I.2.2.3. Le polytypisme de l'antigorite.....	26
I.2.2.4. Imagerie électronique de l'antigorite.....	26
I.2.2.5. Variations microstructurales et défauts de l'antigorite.....	30
I.2.3. Les serpentines fibreuses.....	35
I.2.3.1. Chrysotile.....	35
I.2.3.2. Serpentine polygonale.....	37
I.2.4. Autres types de serpentines.....	38
I.3. La stabilité des serpentines.....	40
I.4. Les serpentinites dans leur contexte géologique.....	46
I.4.1. Les serpentinites en contexte divergent.....	46
I.4.2. Les serpentinites en contexte convergent.....	47

## CHAPITRE II. COMPORTEMENT A HAUTE PRESSION DES SERPENTINES : UNE ETUDE *IN SITU* EN CED PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

---

II.1. Introduction.....	50
II.2. Protocole expérimental.....	51
II.2.1. Caractérisation des échantillons.....	51
II.2.2. Montage expérimental.....	54
II.2.3. Procédure de décomposition des spectres.....	55



II.3. Résultats.....	56
II.3.1. Les spectres des différentes variétés à pression et température ambiante.....	56
II.3.1.1. Caractérisation des spectres Raman de basse et haute fréquence.....	56
II.3.1.2. Modélisation structurale des serpentines et comparaison aux résultats de spectroscopie Raman.....	59
II.3.1.2.1. Modèles structuraux et distribution des longueurs de liaison.....	60
II.3.1.2.2. Comparaison longueur de liaison – signal Raman.....	64
II.3.2. Evolution des spectres Raman des serpentines en fonction de la pression.....	66
II.4. Discussion.....	73
II.4.1. Changements induits par la pression dans les serpentines.....	73
II.4.2. Les liaisons hydrogènes dans les serpentines.....	75
II.5. Conclusions.....	79

### **CHAPITRE III. SERPENTINITES DE CUBA CENTRAL**

---

III. 1. Introduction.....	83
III.2. Contexte géologique et localisation des échantillons.....	85
III.2.1. Contexte géologique.....	85
III.2.2. Localisation des échantillons.....	86
III.3. Origine des serpentinites de Cuba Central.....	88
III.4. Etude pétrographique.....	90
III.4.1. Les serpentinites du Massif de l'Escambray.....	90
III.4.2. Les serpentinites de la zone de Zaza.....	93
III.5. Résultats de l'étude en MET et SAED.....	94
III.5.1. Les serpentinites du massif de l'Escambray.....	94
III.5.2. Les serpentinites de la zone de Zaza.....	101
III.6. Discussion.....	103
III.6.1. Les conditions métamorphiques.....	103
III.6.2. Corrélations entre les conditions métamorphiques et les microstructures.....	105
III.7. Conclusion.....	108

### **CHAPITRE IV. EFFET DU DEGRE METAMORPHIQUE SUR LES MICROSTRUCTURES DES SERPENTINES**

---

IV.1. Introduction.....	109
-------------------------	-----

IV.2. Contexte géologique et localisation des échantillons.....	111
IV.2.1. Les Alpes.....	111
IV.2.2. Le massif ophiolitique du Monviso.....	113
IV.3. Origine des serpentinites du Monviso.....	114
IV.4. Etude pétrologique des serpentinites.....	116
IV.4.1. Les textures .....	117
IV.4.2. La minéralogie.....	121
IV.5. Microstructures des antigorites du Monviso.....	128
IV.5.1. Introduction.....	128
IV.5.2. Variation de la longueur d'onde de modulation.....	131
IV.5.3. Polytypisme dans les antigorites du Monviso.....	135
IV.5.4. Défauts microstructuraux dans les antigorites du Monviso.....	141
IV.6. Discussion.....	147

## **CHAPITRE V. EFFET DE LA DEFORMATION SUR LES MICROSTRUCTURES DES SERPENTINES**

---

V.1. Introduction.....	153
V.2. Contexte géologique et localisation des échantillons.....	155
V.3. Etude de terrain et analyse pétrologique.....	157
V.3.1. Les observations de terrain.....	157
V.3.2. Etude pétrologique des serpentinites.....	163
V.4. Les microstructures des antigorites cisillées.....	171
V.4.1. Variations de la longueur d'onde de modulation.....	171
V.4.2. Microstructures et polytypisme des antigorites de ET.....	173
V.4.3. Défauts microstructuraux dans les antigorites de ET.....	175
V.4.4. Microstructures liées à la déformation.....	181
V.4.4.1. Les antigorites de ET.....	181
V.4.4.2. Les antigorites de Malenco.....	184
V.5. Discussion.....	185
V.5.1. Enregistrement des conditions métamorphiques dans les microstructures des antigorites.....	185
V.5.2. Accommodation de la déformation par les antigorites.....	187

## **CONCLUSIONS GENERALES**

---

### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

### **ANNEXES**



## INTRODUCTION GENERALE

Les serpentinites, qui sont des roches dérivant principalement de l'hydratation des roches ultrabasiques du manteau, jouent un rôle majeur dans le recyclage de l'eau dans le manteau (Scambelluri *et al.*, 1995 ; 1997 ; Ulmer & Trommsdorff, 1995) et dans les phénomènes d'exhumation des roches de haute pression – basse température (HP-BT) en zones de convergence (Blake *et al.*, 1995 ; Hermann *et al.*, 2000 ; Guillot *et al.*, 2000 ; 2001 ; Schwartz *et al.*, 2001 ; Gerya *et al.*, 2002). Leur présence est aussi évoquée pour expliquer les anomalies de vitesses sismiques (Bostock *et al.*, 2002 ; Zant, 2002 ; Brocher *et al.*, 2003). De plus, la déshydratation des serpentinites semble pouvoir expliquer dans une certaine mesure des séismes se produisant au dessus de la lithosphère en subduction (Peacock, 2001 ; Dobson *et al.*, 2002 ; Jung *et al.*, 2003). Les fluides libérés lors des réactions de déshydratation des serpentinites semblent par ailleurs impliqués dans la genèse des magmas calco-alcalin (Scambelluri *et al.*, 1995 ; Hattori & Guillot, 2003). Toutefois, certains auteurs soulignent le manque de précisions concernant les propriétés rhéologiques de ces roches (Kerrick, 2002 ; Skelton *et al.*, 2003). Afin de déterminer plus précisément leur rôle en contexte de convergence, il est nécessaire de s'intéresser aux propriétés des serpentinites, et par là même aux propriétés des minéraux qui constituent ces roches. Ce travail a donc pour ambition d'apporter des éléments de réponses à cette problématique. Pour cela, nous avons choisi de nous focaliser sur l'évolution des microstructures des serpentinites en contexte convergent, en s'intéressant principalement aux effets du degré métamorphique et de la déformation.

Pour aborder ce problème, plusieurs approches ont été mises en oeuvre. D'une part, une étude expérimentale en cellule enclume diamant a été réalisée sur différentes variétés de serpentines dans le but de mieux comprendre le comportement de ces minéraux à haute pression. Parallèlement, des serpentinites naturelles, ayant subi des conditions de métamorphisme et de déformation variées (Cuba, Alpes), ont été étudiées en combinant plusieurs méthodes d'investigation. Les études pétrologiques, qui ne permettent qu'un apport limité d'informations sur les serpentines, ont été complétées par des analyses en microspectroscopie Raman. En effet, cette méthode s'est avérée tout à fait efficace pour discriminer les variétés structurales de serpentines à l'échelle de la lame mince. De plus, on pouvait supposer que cette méthode permettrait de révéler d'éventuelles traces de l'histoire

géologique dans les propriétés vibrationnelles de ces minéraux. Ces analyses ont été suivies par une étude en Microscopie Electronique en Transmission (MET), car il s'agit actuellement de la seule méthode qui permette une détermination sure et précise des microstructures des serpentines.

Ce manuscrit est articulé en cinq chapitres :

Le premier chapitre présente de façon assez générale les serpentines, qui sont les minéraux constituant des serpentinites. Dans cette section seront abordées les microstructures des différentes variétés de serpentines, la stabilité de chacune de ces variétés et quelques contextes dans lesquels les serpentinites apparaissent.

Le deuxième chapitre est dédié à une étude du comportement à haute pression des quatre variétés structurales de serpentines. Ce travail a été réalisé par une analyse *in situ* des serpentines dans une cellule à enclume diamant ; les variations microstructurales ont été observées par microspectrométrie Raman.

Le troisième chapitre traite d'une étude effectuée sur des serpentinites naturelles issues d'un paléocomplexe de subduction, dans la partie centrale de Cuba. La MET a été utilisée pour mettre en évidence les variations microstructurales dans les antigorites dans le but de les corréler aux climats métamorphiques.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude similaire réalisée sur des serpentinites alpines (Monviso). Outre le fait que cette étude permet une confrontation aux résultats acquis sur les serpentinites de Cuba, elle permet aussi une étude sur des serpentinites de plus haut degré métamorphique.

Le dernier chapitre s'intéresse aux effets de la déformation sur les microstructures des serpentines dans les serpentinites cisailées de Erro Tobio (Appennins). Ce travail apporte des éléments de réponse sur les modalités de déformation des serpentines dans les conditions de la subduction.

Au terme de ce travail, des conclusions générales seront présentées afin de souligner les résultats obtenus par cette étude et de proposer des perspectives à l'étude des serpentinites en contexte convergent.



### I.1. Généralités

#### I.1.1. Structure et classification des phyllosilicates

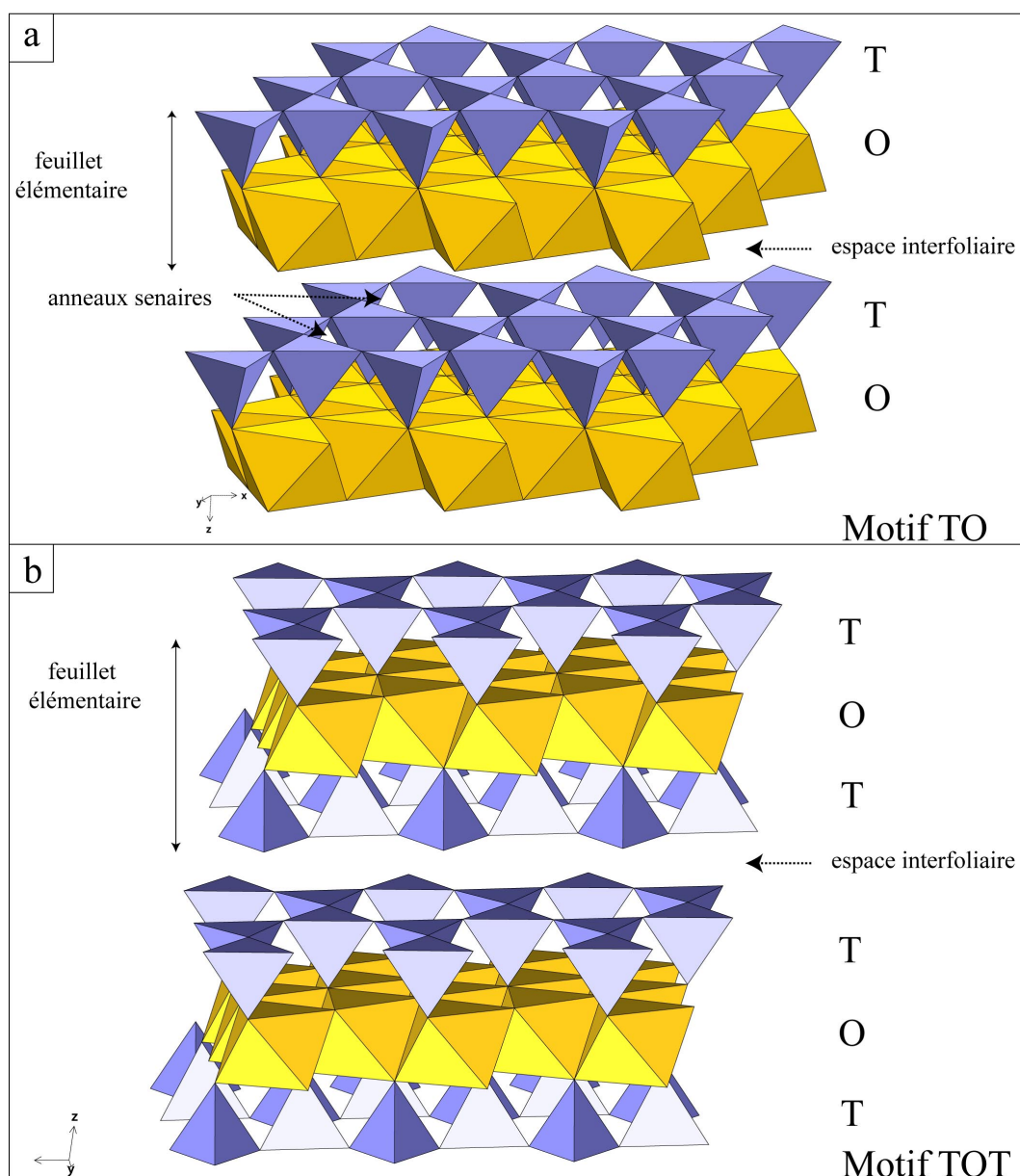
Les minéraux silicatés, ou silicates, constituent l'essentiel des solides de la croûte terrestre. La classification structurale des silicates, qui regroupe environ 600 espèces, est fondée sur l'agencement des groupements tétraédriques  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et des remplissages cationiques qui les lient entre eux et assurent l'électroneutralité de l'édifice.

Les phyllosilicates (ou silicates en feuillets) possèdent une trame silicatée bidimensionnelle qui s'étend à l'infini selon le plan (001). Le feuillet élémentaire (Fig. I.1) associe une ou plusieurs couches tétraédriques (T) de formule générale  $[\text{X}_2\text{O}_5]$  (X étant le cation tétraédrique) et une couche octaédrique (O), formée par l'empilement compact de deux couches d'oxygène et d'OH. Les tétraèdres qui constituent le feuillet T partagent trois de leurs oxygènes (oxygènes basaux) formant ainsi des anneaux hexagonaux. Dans une structure planaire simple, tous les oxygènes non pontants, c'est à dire non partagés (oxygènes apicaux) vont pointer dans la même direction et faire partie intégrante de la couche octaédrique adjacente.

Le plan de jonction entre le feuillet tétraédrique et le feuillet octaédrique est constitué par les oxygènes apicaux et des groupements hydroxyles pointant vers le centre des anneaux hexagonaux. Une unique couche octaédrique va pouvoir être liée à une (Fig. I.1.a) ou à deux (Fig. I.1.b) couches tétraédriques, donnant la dénomination de phyllosilicate de type 1 :1 (TO) ou de type 2 :1 (TOT), respectivement.

L'espace séparant chaque feuillet est appelé espace interfoliaire. Il peut rester vide ou présenter un remplissage par des molécules d'eau et/ou des cations, voire par une couche octaédrique supplémentaire (motif TOTO). La nature du remplissage de l'espace interfoliaire, fonction de la charge du feuillet, correspond à l'une des bases sur lesquelles se fonde la classification des phyllosilicates (tableau I.1). L'ensemble feuillet plus espace interfoliaire est désigné sous le terme de structure unitaire.

Toujours dans un souci de classification, les phyllosilicates dioctaédriques sont



**Figure I.1.** : Représentation schématique de la structure des grands groupes de phyllosilicates. a) motif TO (lizardite 1T). b) motif TOT (talc)

feuillet	niveau interfoliaire	dioctaédrique	trioctaédrique
TO	vide	kaolinite	serpentine
	cations + H <sub>2</sub> O	halloysite	—
TOT	vide	pyrophyllite	talc
	cations anhydres	micas	
	cations + H <sub>2</sub> O	montmorillonites	vermiculites
	couches octaédriques	chlorites	

**Tableau I.1:** Place des serpentines dans la classification structurale des phyllosilicates (seuls les phyllosilicates à couche tétraédrique continue sont pris en considération)

distingués des phyllosilicates trioctaédriques. En effet, la couche octaédrique possède trois sites: un site M1 dont l'octaèdre de coordination possède deux groupements hydroxyles à ses sommets (position "trans") et deux sites M2 avec les deux OH adjacents reliés par une arête unique à l'octaèdre (position "cis"). L'occupation de ces sites par deux cations trivalents (tels que  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , par exemple) laisse un site libre ; le phyllosilicate sera défini comme dioctaédrique. Une autre solution implique la présence de trois cations divalents (tels que  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) qui vont occuper les trois sites ; on parlera alors de phyllosilicate trioctaédrique.

La classification des phyllosilicates présentée dans le tableau I.1 est fondée sur le type de motif défini par le feuillet, le remplissage interfoliaire et l'occupation des sites octaédriques :

### I.1.2. Notion de désaccord paramétrique

La structure des phyllosilicates implique la présence d'un plan de jonction entre la couche octaédrique et la couche tétraédrique. Afin d'ajuster la structure, les dimensions latérales de ces deux couches au niveau du plan de jonction doivent être similaires. Or, des données issues de la littérature soulignent l'existence d'un désaccord entre les paramètres de la couche tétraédrique et la couche octaédrique (*e.g.*, Bailey, 1988). Prenons par exemple le cas simple d'un phyllosilicate de type TO présentant une couche tétraédrique silicaté et une couche octaédrique magnésienne. Le paramètre **b** de la couche octaédrique est de 9.43 Å (d'après les dimensions de la brucite, *e.g.*, Bailey, 1988) et de 9.15 Å pour une couche siliceuse (estimation à partir des liaisons Si-O et d'angles tétraédriques idéaux, *e.g.*, Bailey, 1988). Cette différence entre les paramètres est appelée désaccord paramétrique ("*misfit*" dans la littérature anglo-saxonne). Les paramètres de maille, et donc l'importance du désaccord, vont varier en fonction du type d'ions contenus dans les couches. Si l'on ne considère qu'une occupation par le silicium et l'aluminium en site tétraédrique ( $T_{\text{Si}}$  et  $T_{\text{Al}}$ , respectivement), et le magnésium et l'aluminium en site octaédrique ( $O_{\text{Mg}}$  et  $O_{\text{Al}}$ , respectivement), le paramètre **b** va varier selon les inégalités (1) et (2) :

$$\mathbf{b}(O_{\text{Mg}}) > \mathbf{b}(T_{\text{Si}}) > \mathbf{b}(O_{\text{Al}}) \quad (1)$$

et  $\mathbf{b}(T_{\text{Al}}) > \mathbf{b}(O_{\text{Mg}}) > \mathbf{b}(O_{\text{Al}}) \quad (2)$

Pour ajuster les couches en un feuillet commun, le désaccord paramétrique doit être au moins partiellement éliminé. Pour cela, il existe des ajustements dont les principaux mécanismes sont cités ci-dessous.

- modification des longueurs de liaison (mécanisme assez rare)
- distorsion des couches par rotation et basculement des tétraèdres
- épaissement ou amincissement des couches par modification des angles de liaison, sans modification de la longueur de liaison
- substitutions chimiques dans la couche tétraédrique et/ou dans la couche octaédrique

Ces mécanismes peuvent intervenir simultanément, mais ils ne sont pas toujours suffisants pour compenser le désaccord paramétrique. D'autres solutions d'accommodation de ce désaccord sont alors adoptées par les différentes variétés de phyllosilicates, comme nous le verrons par exemple pour certaines variétés structurales de serpentines.

### **I.1.3. La famille des serpentines**

#### **I.1.3.1. Définition**

En considérant la définition structurale proposée dans les paragraphes précédents, les serpentines sont des phyllosilicates trioctaédriques de type 1:1. Elles résultent de l'hydratation de minéraux ferromagnésiens tels que les olivines ou les pyroxènes. Les serpentines sont donc des minéraux fréquents dans les roches ultrabasiques du manteau, principalement constituées de ces minéraux. La structure du pôle purement magnésien des serpentines présente un désaccord paramétrique entre les deux couches de l'ordre de 3 à 5% (**e.g.**, Bailey, 1988). Ce désaccord n'est pas entièrement compensé par les processus précédemment cités (Radoslovich, 1962 ; Wicks & Whittaker, 1975 ; Bailey, 1988). Nous verrons par la suite que dans cette famille de phyllosilicates, l'apparition d'une courbure des feuillets joue aussi un rôle dans la compensation du désaccord.

La famille des serpentines est constituée de quatre variétés principales, qui se distinguent sur la base de leur microstructure (**e.g.**, Whittaker & Zussmann, 1956). La lizardite est la variété plane et l'antigorite est caractérisée par une structure modulée et



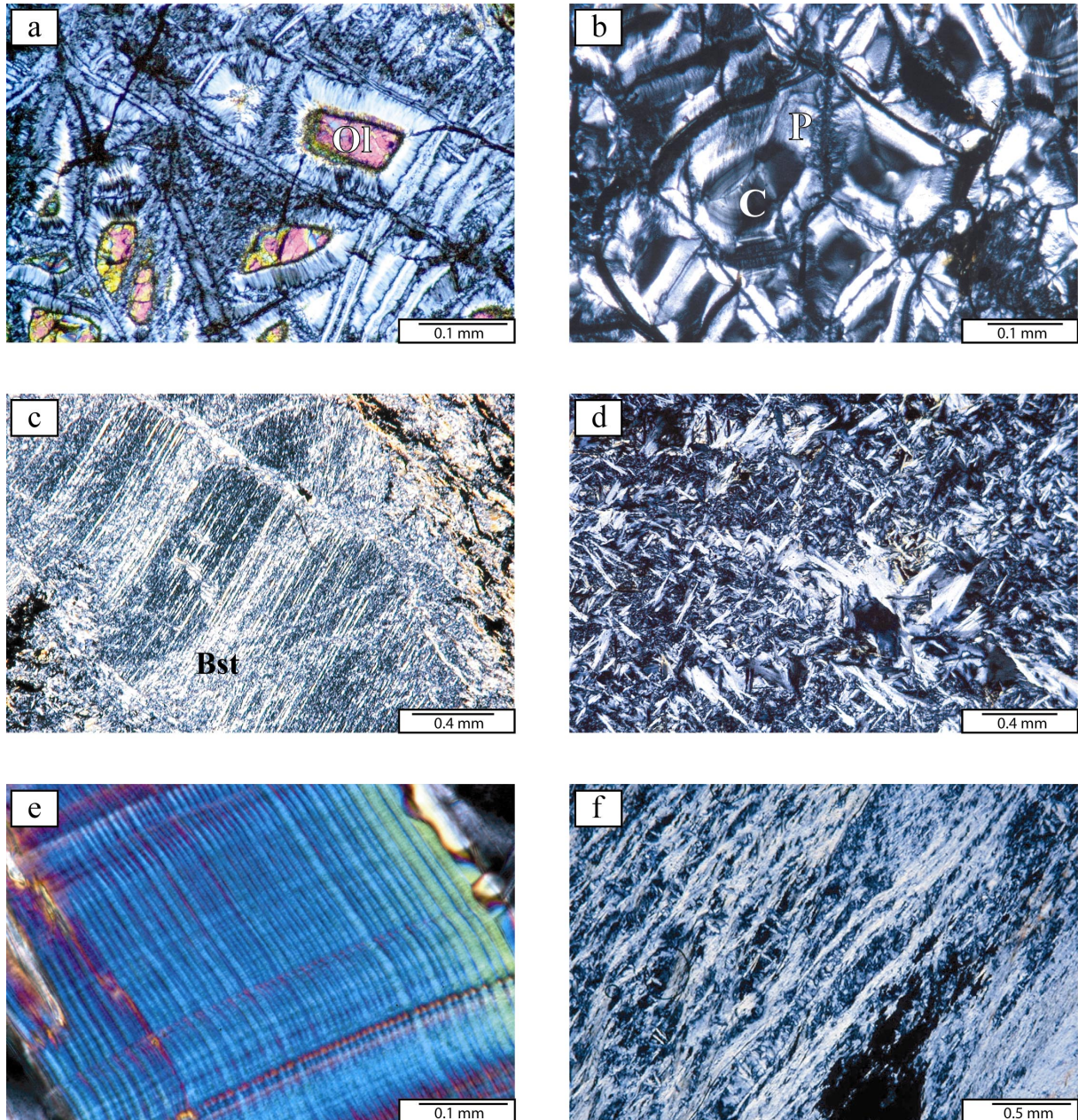
ondulée. Le chrysotile présente un enroulement des couches selon un des axes cristallographiques, ce qui lui confère une morphologie fibreuse. La serpentine polygonale est aussi une variété fibreuse, mais les feuillets s'enroulent en une succession de secteurs plans et de jonctions courbes. Les caractéristiques structurales de chacune de ces variétés seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

Les serpentines sont caractérisées par une formule structurale idéale de la forme  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , c'est à dire qu'elles contiennent environ 13 pds% d'eau structurale (pds = poids). Néanmoins, l'antigorite, de par sa structure modulée, présente un léger déficit en magnésium par rapport à cette formule idéale (cf. chap. I.2.2). Il faut donc d'ores et déjà souligner le fait que l'antigorite n'est pas un polymorphe de la lizardite ou du chrysotile, contrairement à ce qui peut parfois être lu dans la littérature. Les substitutions des cations tétraédriques ( $\text{Si}^{4+}$ ) et des cations octaédriques ( $\text{Mg}^{2+}$ ) sont fréquentes, quoique limitées en quantité dans la nature (substitutions < 10 pds%). Le fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) et l'aluminium sont les cations de substitution les plus souvent rencontrés. Du chrome peut être analysé à l'état de trace dans les serpentines issues de l'hydratation des pyroxènes, mais le calcium n'est pas intégrable dans ces minéraux. Le titane, le nickel, le cobalt et le manganèse peuvent aussi rentrer dans la structure des serpentines, mais avec des taux très faibles (< 1 pds%), excepté dans des environnements particuliers (cf. chap. I.2.4).

### I.1.3.2. Textures et propriétés optiques

Déterminer la présence de serpentines dans une roche en microscopie traditionnelle (microscope pétrographique) est un exercice généralement aisé. En effet, ces minéraux présentent des textures et possèdent des propriétés optiques très différentes de celles des autres minéraux constitutifs de la roche, particulièrement lorsque la roche initiale est une péridotite. Une roche entièrement constituée de serpentines, telles que celles qui seront étudiées au cours de ce travail, est une serpentinite. Au sein des roches contenant des minéraux serpentineux, la distinction entre les différentes variétés de serpentines, même si elle est possible, n'est par contre pas toujours évidente.

Un premier critère de discrimination optique des variétés vient de l'observation de la texture des serpentinites. Dans les roches ultrabasiques serpentinisées, on distingue deux types de textures selon que l'on devine encore ou non celle du protolite (e.g., O'Hanley, 1996).



**Figure I.2.** : Microphotographies de sections de serpentinites observées en microscopie optique et sous nichols croisés. a) texture pseudomorphique de type maillée avec préservation d'olivine (Ol) primaire au cœur de la maille (A. Baronnet, Mine Jeffrey, Québec), b) texture pseudomorphique en sablier. La transition cœur (C) - périphérie (P), quoique visible, n'est pas aussi franche que dans la texture maillée (Zone Zaza, Cuba Central), c) texture pseudomorphique de type bastite (Bst) en remplacement d'un pyroxène. Les traces des plans de clivage du pyroxène sont encore visibles (Zone Zaza, Cuba Central), d) texture non pseudomorphique de type interpénétrative. Les antigorites se présentent en lattes avec un agencement caractéristique en interpénétration (Massif de l'Escambray, Cuba Central), e) veine de chrysotile, de type "crack-seal" polarisant dans le deuxième ordre (systèmes faillés de San Andrés, M. Andréani), f) serpentinite cisailée, sans texture particulière (Monviso, Alpes).

D'une part, les textures pseudomorphiques conservent la texture de la roche initiale (texture de type III dans la classification établie par Wicks & Whittaker, 1977). Ainsi, une olivine serpentinisée se manifeste en une texture pseudomorphique dite maillée, où l'on distingue facilement le cœur de la maille de sa périphérie. C'est d'autant plus vrai lorsque subsiste au cœur de la maille de l'olivine relictuelle (Fig. I.2a). Optiquement, la périphérie d'une maille semble constituée de serpentines fibreuses orientées perpendiculairement à la bordure. Pourtant, il s'agit en réalité de secteurs constitués de lamelles de lizardite empilées, dites columnaires, associées à une quantité mineure de chrysotile (Viti & Mellini, 1998). Le cœur de la maille par contre est constitué d'une association de chrysotile, de lizardite et de serpentine polygonale, en quantité relative variable et orientés de façon aléatoire (Viti & Mellini, 1998). Il arrive, *a priori* en l'absence de changement des conditions de serpentinsation jusqu'à ce que la totalité de l'olivine soit serpentinisée, que le cœur ne présente pas de démarcation franche avec la périphérie. On parle alors de texture pseudomorphique en sablier (Fig. I.2b). Les pyroxènes serpentinisés forment aussi des textures pseudomorphiques, qui sont appelées bastites (Fig. I.2c). Ces bastites sont essentiellement constituées de serpentines mal cristallisées, auxquelles peuvent être associées de petites cristallites de lizardite et du chrysotile en faible quantité (Viti & Mellini, 1998). Dans la plupart des bastites, le pyroxène primaire est facilement reconnaissable, car les clivages restent visibles malgré la serpentinsation (Fig. I.2.c).

Les textures non pseudomorphiques résultent de l'oblitération totale de la texture du protolite lors de la serpentinsation. Ce type de texture est caractérisée par des lattes de serpentines qui s'interpénètrent (texture interpénétrative, Fig. I.2d). Il est largement admis que l'antigorite est la variété dominante dans ce type de texture (**e.g.**, O'Hanley, 1996).

L'étude des textures, lorsque celles ci sont bien développées dans la roche, permet donc de différencier l'assemblage lizardite - chrysotile de l'antigorite. L'observation des cristaux de serpentines individuellement apporte aussi des précisions sur la nature de ces minéraux. Les serpentines possèdent des caractéristiques optiques qui sont communes à toutes les variétés (**e.g.**, Roubault, 1963 ; Deer, Howie & Zussman, 1992). Ainsi, ce sont des minéraux qui en lumière "naturelle" (*i.e.* polarisée dans une seule direction) et sous 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont incolores à vert pale. Leur réfringence est faible, avec  $N_m$  (indice moyen de réfraction) de l'ordre de 1,6 (cf, Roubault, 1963). En lumière polarisée (*i.e.* sous nichols croisés), ces minéraux présentent une biréfringence faible, variant entre 0,004 et 0,013

(Roubault, 1963). Les serpentines présentent donc des teintes de polarisation du début du premier ordre, dans les gris clair à gris bleu. Comme c'est le cas pour les autres phyllosilicates, l'extinction est droite selon (001). Le signe de l'allongement pour les sections perpendiculaires à (001) est généralement positif. Cet allongement est parfois déterminé comme étant négatif pour le chrysotile dans les textures maillées. Toutefois, Boudier & Baronnet (com. pers.) suggèrent qu'il peut s'agir d'une confusion avec des lizardites colonnaires mises en évidence dans les mailles.

Il existe des caractères permettant de discriminer en microscopie optique ces variétés. D'une part, la lizardite et l'antigorite se manifestent sous un habitus lamellaire alors que le chrysotile et la serpentine polygonale sont des variétés fibreuses. Nous avons toutefois noté que la lizardite dans la périphérie des mailles peut être confondue avec les variétés fibreuses (lizardite colonnaire). La biréfringence des serpentines fibreuses est légèrement plus élevée que celle des deux autres variétés lamellaires, mais reste néanmoins dans le premier ordre. Il arrive cependant que dans certaines veines constituées de chrysotile, les teintes de polarisation atteignent des teintes du deuxième ordre (Fig. I.2.e). Cette augmentation de la biréfringence serait expliquée par l'orientation commune des fibres dans la veine (Balan, Andréani & Baronnet, com. pers.).

Enfin, les serpentines fibreuses présentent une extinction roulante. Néanmoins, cette extinction ondulante ne permet pas d'affirmer la nature fibreuse d'un minéral, la déformation intracristalline pouvant aussi produire ce type d'extinction. L'antigorite et la lizardite peuvent être distinguées en lumière naturelle par la présence ou l'absence de clivage parfait selon (001). En effet, la lizardite montre un clivage parfait dans cette direction, alors que la structure cristallographique de l'antigorite rend ce clivage beaucoup moins facile (cf. chap. I.2.2). La distinction lizardite – antigorite est aussi autorisée par la mesure de l'angle  $2V$  entre les axes optiques, compris entre  $-37^\circ$  et  $-61^\circ$  pour l'antigorite alors qu'il est très faible pour la lizardite. Pour déterminer ces critères, les cristaux de serpentines doivent être de taille importantes. Or, les cristaux de serpentines, en raison de leur petites dimensions (généralement inférieure au micron) sont difficilement identifiables en microscopie optique. Cela rend donc la discrimination des variétés assez hasardeuse. Concernant les serpentines fibreuses, il est quasiment impossible de discriminer optiquement le chrysotile de la serpentine polygonale, le diamètre des fibres excédant rarement quelques centaines de nanomètres. Il est aussi reconnu que les différentes variétés structurales de serpentines



apparaissent fréquemment en association intime (Viti & Mellini, 1996), ces manifestations étant difficilement identifiables en microscopie optique.

En conclusion, alors que l'on distingue aisément les serpentines des autres minéraux qui constituent la roche (généralement olivines et pyroxènes), il n'est pas toujours évident de discriminer les différentes variétés de serpentines entre elles. Pour que cela soit possible en microscopie optique, il est nécessaire que les textures soient bien développées, et si possible, que les cristaux soient de grande taille. Si ces critères ne sont pas respectés, la reconnaissance des différentes variétés devient beaucoup plus difficile (Fig. I.2.f). Il faudra alors faire appel à des méthodes telles que par exemple la spectroscopie Raman ou la MET (Annexe I) pour distinguer de façon certaine les différentes variétés.

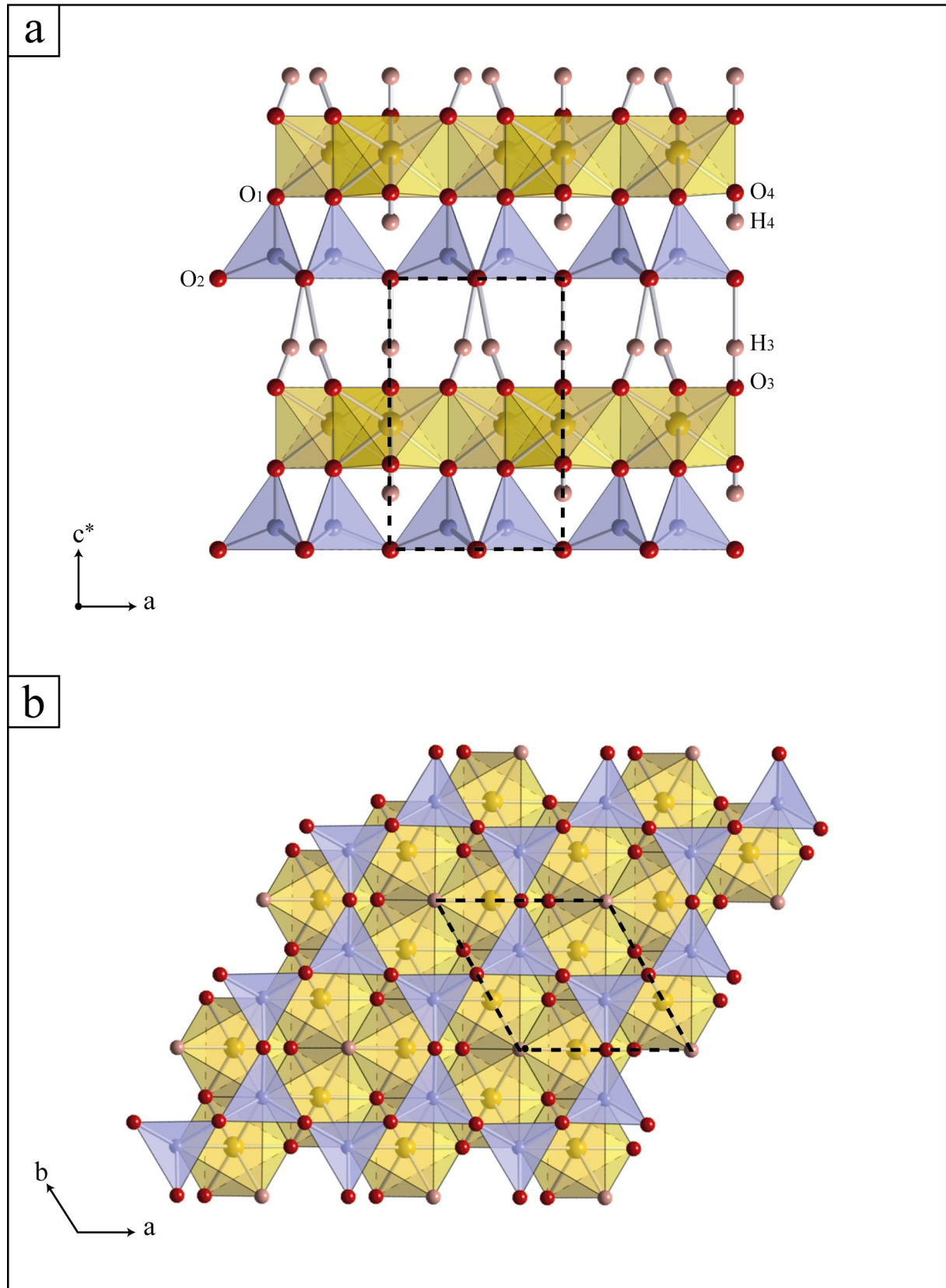
### **I.2. Microstructures des serpentines**

Nous avons noté dans les paragraphes précédents qu'il existe quatre principales variétés structurales de serpentines, soit la lizardite, l'antigorite, et les deux variétés fibreuses qui sont le chrysotile et les serpentines polygonales. Nous verrons ici qu'il existe, outre ces quatre variétés, d'autres structures de serpentines qui sont plus rarement observées dans la nature. Toutes ces structures seront décrites brièvement dans cette section.

Dans la mesure où les serpentinites étudiées au cours de ce travail sont essentiellement constituées d'antigorite, cette variété structurale sera décrite en détail dans cette partie. Toutefois, afin de mieux comprendre la structure complexe de l'antigorite, la structure de la lizardite, qui est la variété structurale la plus simple parmi les serpentines, sera largement abordée dans ce chapitre.

#### **I.2.1. Lizardite**

Parmi toutes les serpentines, la lizardite représente la variété plane. De structure plus "simple" que les autres variétés, elle est par voie de conséquence la mieux connue. En effet, il existe pour la lizardite plusieurs raffinements de structure en trois dimensions obtenus par diffraction des rayons X (Mellini, 1982 ; Mellini & Zanazzi, 1987 ; Mellini & Viti, 1994). Ces raffinements permettent de connaître précisément les propriétés de la maille cristalline par détermination des positions atomiques au sein de la structure. Dans un premier temps, nous



**Figure I.3:** Représentation schématique de la structure de la lizardite-1T. a) structure vue selon la direction [010]. b) structure vue selon la direction [001] (d'après les positions atomiques de Mellini, 1982). Les tétraèdres sont représentés en violet, les octaèdres en jaune, les atomes de Si en bleu, les atomes d'O en rouge, les atomes d'H en rose, et les atomes de Mg en jaune. La maille est soulignée par le cadre en pointillé.



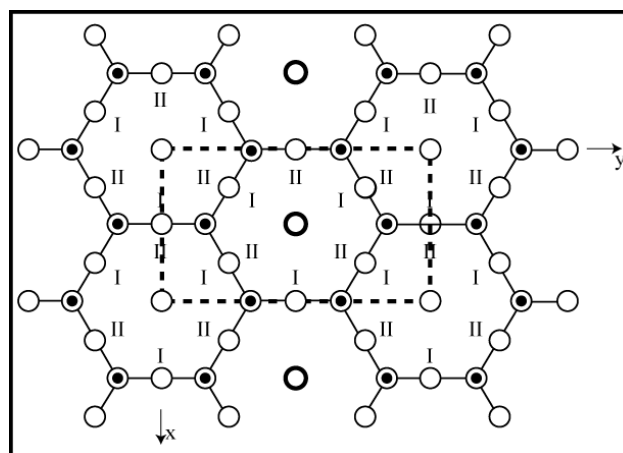
allons nous intéresser à la maille de la lizardite, qui représente la "brique" fondamentale de la structure. Ensuite, nous verrons les possibilités de variations structurales qui rendent cette variété plus complexe qu'elle n'y paraît. Enfin, nous aborderons rapidement l'aspect revêtu par la lizardite lorsqu'elle est observée en MET.

### I.2.1.1. La maille cristallographique

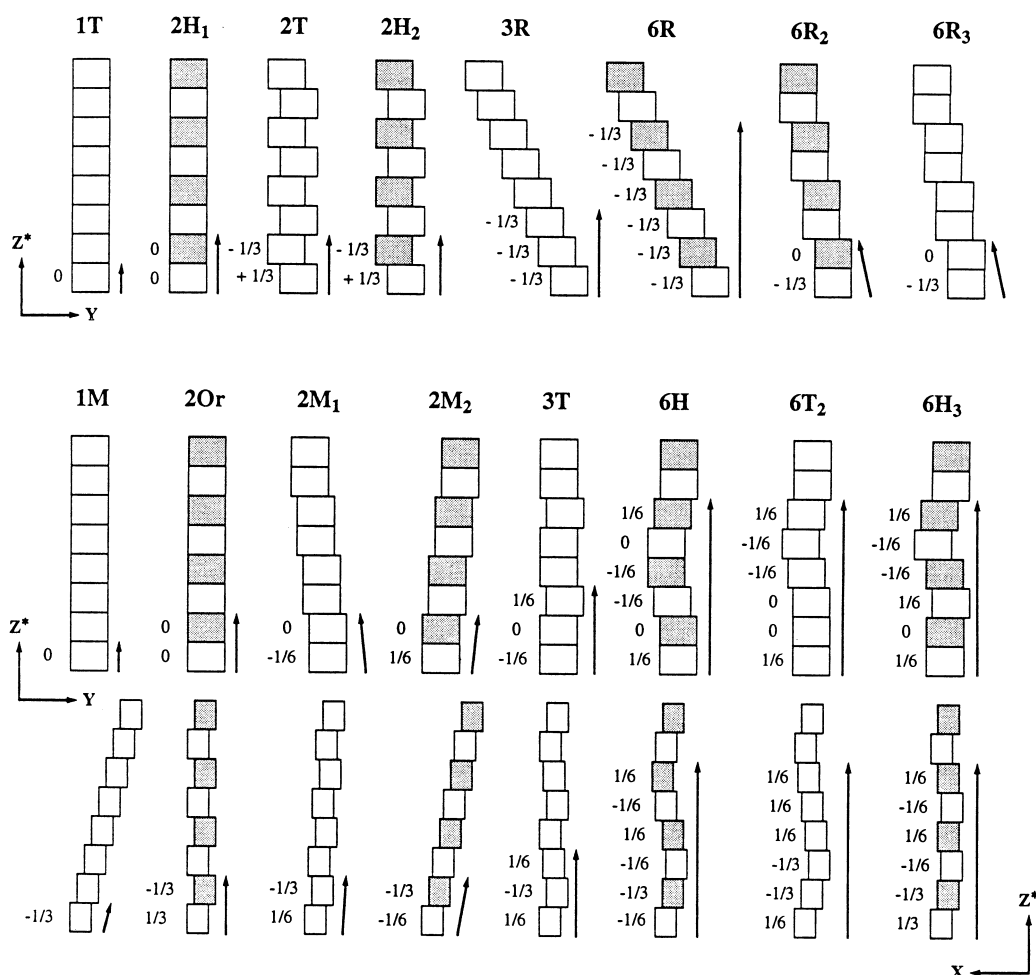
Comme tout phyllosilicate, la lizardite est caractérisée par un empilement de feuillets selon le vecteur réciproque  $\mathbf{c}^*$ , perpendiculaire aux feuillets (Fig. I.3). Chaque feuillet est constitué d'une couche tétraédrique silicatée et d'une couche octaédrique de type brucitique. La structure de la lizardite  $1T$ , la plus proche de la géométrie idéale du feuillet de serpentine (voir polytypisme, chap.I.2.1.2.) a été raffinée dans le groupe d'espace  $P31m$  par Mellini (1982). Elle est caractérisée par une maille primitive définie dans le système rhomboédrique, avec des paramètres tels que  $a = 5.3\text{\AA}$ ,  $c = 7.2\text{\AA}$ . Néanmoins, pour faciliter la comparaison avec les autres variétés structurales, elle peut aussi être définie dans le système orthorhombique de type C-centré. Les raffinements de structure ont souligné une légère distorsion ditrigonale de l'anneau à 6 tétraèdres (anneau sénaire) et aucune distorsion de la couche octaédrique par comparaison avec une couche brucitique, ce malgré l'important désaccord paramétrique qui existe entre les couches.

Afin d'apporter plus de clarté à la suite de l'exposé, une notation est attribuée à chaque atome d'oxygène et d'hydrogène de la structure (Fig. I.3). Ainsi, les oxygènes basaux des tétraèdres seront notés  $O_2$  et les oxygènes apicaux seront notés  $O_1$ . Les atomes d'oxygène engagés dans les groupements hydroxyles en regard du centre des anneaux hexagonaux seront notés  $O_4$  (et donc les hydrogènes associés seront notés  $H_4$ ). Les atomes d'oxygène qui appartiennent aux groupements hydroxyles assurant les liaisons entre feuillets seront notés  $O_3$ , et donc  $H_3$  pour les hydrogènes. Les groupements  $O_3-H_3$  seront appelés groupements hydroxyles externes tandis que les groupements  $O_4-H_4$  seront les groupements hydroxyles internes.

Dans la littérature, il est admis que les groupements hydroxyles externes forment avec les atomes  $O_2$  du feuillet adjacent des liaisons hydrogène permettant la cohésion des feuillets entre eux (Mellini, 1982 ; Benco & Smrocz, 1998). Nous verrons par la suite (chap. II) que l'importance de ces liaisons hydrogène dans la cohésion de la structure peut être discutée par le



**Figure I.4.** Définitions des séries de position des cations octaédriques I et II sur un réseau de tétraèdres pour un phyllosilicate de type TO (Bailey, 1969)



**Figure I.5.:** Séquence d'empilement des polytypes de la lizardite (d'après Bailey, 1969). Les feuillets successifs sont déplacés selon des rotation de  $180^\circ$  et avec des décalages donnés sur la figure en coordonnées fractionnaires. Les rectangles blancs et gris représentent les couches avec des cations octaédriques en position I et II respectivement. Les flèches soulignent la périodicité selon l'axe z.

biais d'une étude haute pression par spectroscopie Raman.

### I.2.1.2. Polytypisme et variations structurales

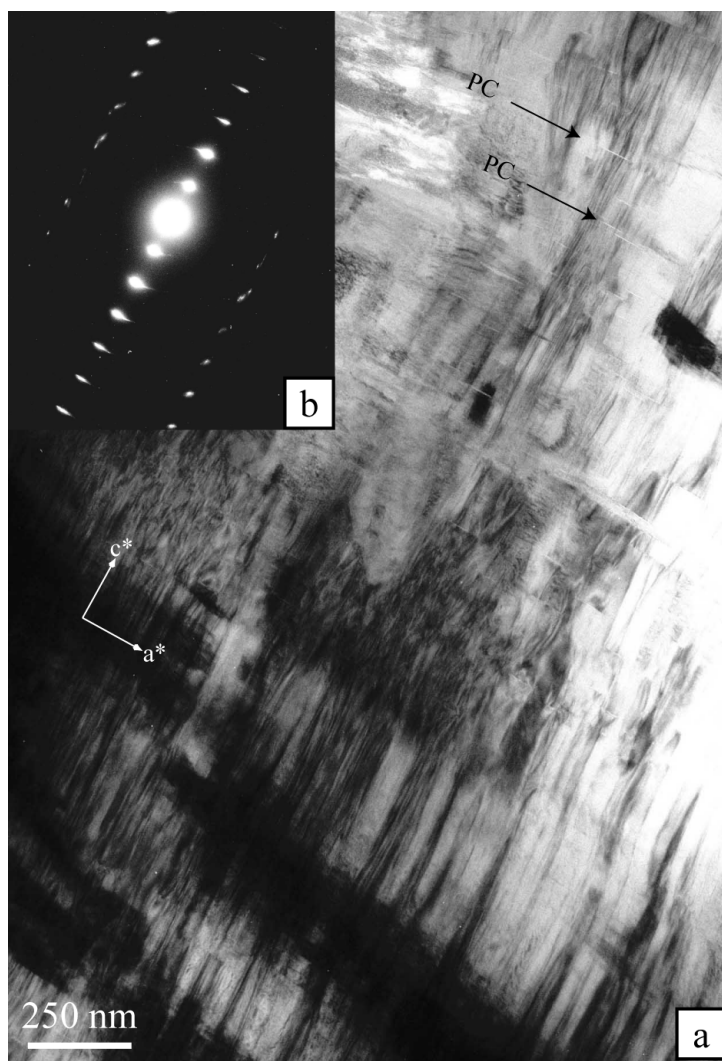
*Par définition, un élément ou composé est polytypique s'il présente des modifications structurales, chacune pouvant être considérée comme construite par l'empilement de couches de structure et de composition quasiment identique, et si les modifications ne diffèrent que par leur séquence d'empilement.*

Dans la famille des phyllosilicates de type TO, l'apparition de variétés polytypiques est gouvernée par deux principales raisons structurales. D'une part, les cations octaédriques (Mg principalement dans le cas de la lizardite) peuvent occuper deux séries de positions différentes, notées I et II. Le passage de la série I à la série II revient à une rotation de  $180^\circ$  ou de  $\pm 60^\circ$  (Fig. I.4.). D'autre part, différentes positions relatives des feuillets adjacents (décalages, rotation) peuvent produire un couplage O-H...O similaire. La simplicité de la structure de la lizardite n'est donc en réalité qu'apparente. En effet, l'empilement des feuillets les uns par rapport aux autres présente une grande variabilité, qui se concrétise par l'existence de nombreux polytypes nécessitant une nomenclature propre. Trois principaux schémas théoriques d'empilement ont été proposés pour les phyllosilicates trioctaédriques de type 1 : 1 (Steadman, 1964 ; Zvyagin, 1967 ; Bailey, 1969). Le système de notation des polytypes proposé par Bailey (1969) est celui utilisé actuellement (Fig. I.5). Par la suite, Wicks & Whittaker (1975) ont montré que les différentes séquences de serpentines multicouches décrites jusqu'alors correspondent en fait à des variations d'empilement de la même structure. Parmi les polytypes de la lizardite, les plus fréquents et donc les mieux étudiés sont la lizardite-1T et la lizardite-2H1. Tous deux ont fait l'objet de raffinements de structure récents (Mellini, 1982, Mellini & Zanazzi, 1987 ; Mellini & Viti, 1994).

### I.2.1.3. Imagerie électronique de la lizardite

La MET (principes, cf. Annexe I) permet d'obtenir une projection de la structure de la lizardite selon la direction d'observation choisie.

**Figure I.6.:** a) micrographie électronique de lizardite columnaire vue selon la direction  $[010]$ . Les feuillets sont empilés selon la direction montrée par  $c^*$ . Des plans de clivages (PC) correspondants aux plans (001) sont indiqués sur la micrographie par les flèches, b) cliché de diffraction associé à l'image électronique. Les traînées diffuses (portions d'arc) qui affectent les taches de diffraction soulignent des désorientations locales donnant lieu aux contrastes en traînées observables sur l'image (micrographies électroniques de A. Baronnet).



La lizardite se présente généralement sous forme de plaquettes orientées aléatoirement. Elle est caractérisée par une succession de plans à 7 Å, clairement identifiables sur le cliché de diffraction associé (Fig. I.6). L'image montre aussi clairement la présence de clivages (PC) au sein du cristal de lizardite, permettant le cas échéant de la distinguer de l'antigorite lorsque cette dernière est observée selon la direction  $[100]$  (cf. chap. I.2.2.). La lizardite, comme de nombreux phyllosilicates, est très sensible aux dégâts d'irradiation causés par le faisceau d'électrons. Afin de minimiser l'amorphisation, il faut travailler rapidement, et à faible intensité.

La micrographie et le cliché de diffraction associé (Fig. I.6) permettent de mettre en évidence des désorientations locales au sein du cristal de lizardite. Cet effet est considéré comme résultant au moins partiellement du désaccord paramétrique qui existe entre les dimensions de l'octaèdre et du tétraèdre (*e.g.*, Radoslovich, 1962 ; Wicks and Whittaker,

1975). La substitution des cations tétraédriques et octaédriques par d'autres cations (Al) permet de compenser partiellement ce désaccord.

La lizardite, avec sa structure plane et bien connue, permet de comprendre l'agencement des feuillets dans les serpentines, qui est d'ailleurs proche de la structure des autres phyllosilicates. Les autres variétés structurales de serpentines vont donc se résumer à une déclinaison, plus ou moins complexe, de cette structure de base.

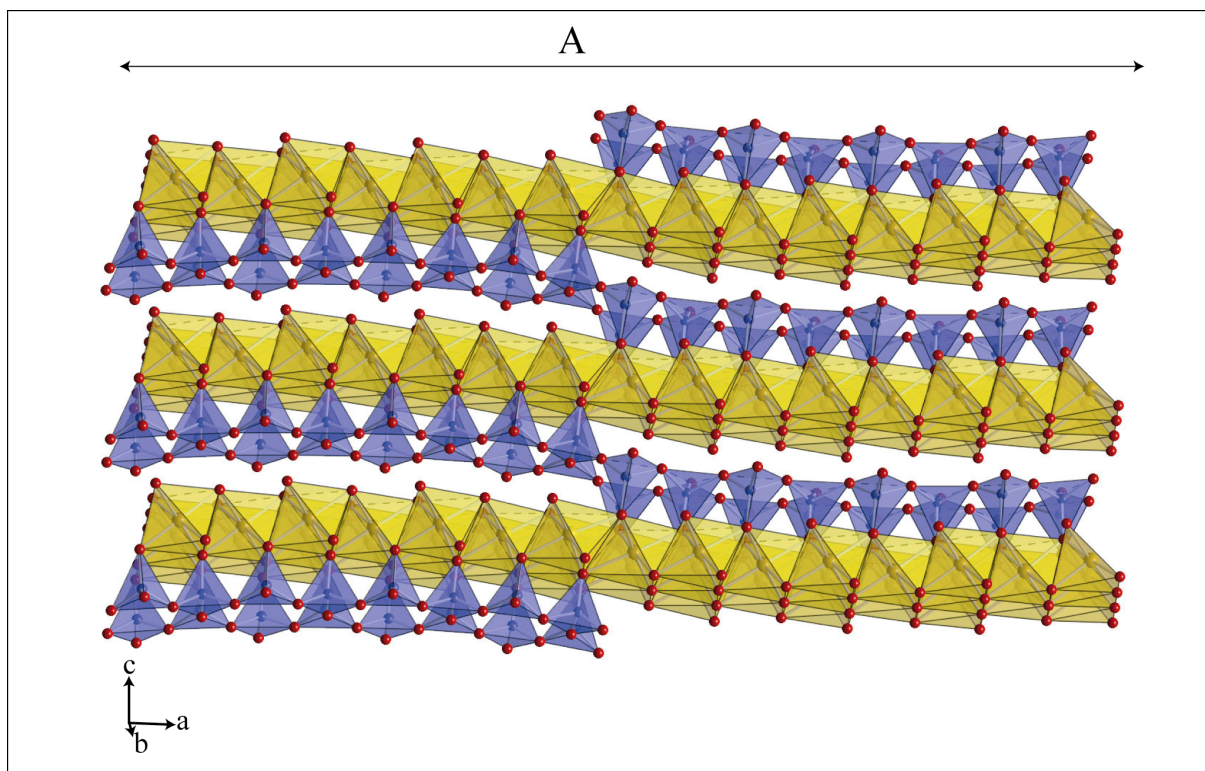
### **I.2.2. Antigorite**

L'antigorite est caractérisée par une ondulation le long de l'axe  $a$ . Sa structure n'est pas aussi clairement précisée que ne l'est celle de la lizardite. Jusqu'à récemment, les seules informations structurales disponibles concernant cette variété consistaient en des images de Fourier en deux dimensions dressées à partir des diffractions de type  $h0l$ . Cette déficience de données en trois dimensions relève de la complexité structurale de l'antigorite (désordre dans plusieurs directions, défauts fréquents, manque de monocristaux adéquats pour ce type d'étude). Ces dernières années ont toutefois vu un intérêt croissant pour ce minéral et plusieurs travaux ont été réalisés dans le but de préciser la structure cristallographique de l'antigorite (Viti, 1997 ; Dodony, 2002 ; Grobety, 2003). Un travail récent réalisé par Capitani & Mellini (sous presse) fournit même le premier raffinement de structure de l'antigorite en trois dimensions.

Dans la mesure où l'antigorite est la variété structurale la plus fréquente dans les échantillons étudiés au cours de ce travail, les connaissances actuelles sur sa structure vont être largement décrites dans cette section (maille, polysomatisme, polytypisme). Nous nous intéresserons aussi aux différents types de défauts qu'il est possible de rencontrer dans sa structure.

#### **I.2.2.1. La maille cristallographique**

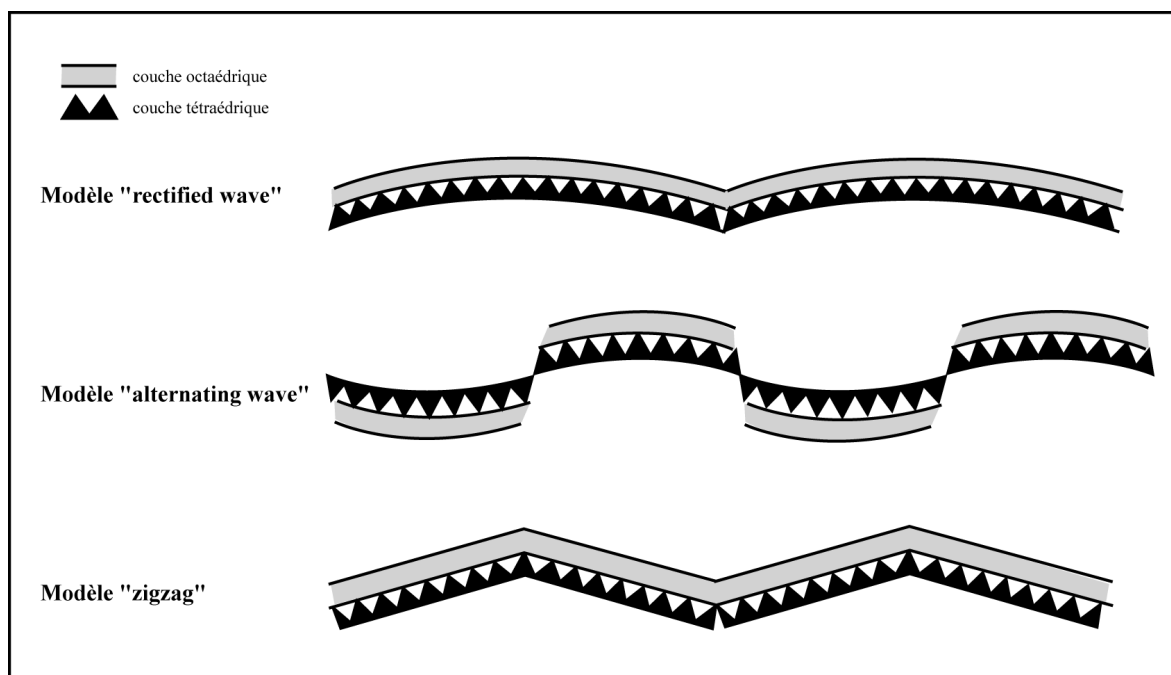
L'antigorite, comme les autres serpentines, est définie par l'empilement de feuillets de type TO selon  $c^*$ . L'originalité de sa structure provient de l'ondulation régulière de ses feuillets selon la direction  $a$  (Fig. I.7), caractérisée par une longueur d'onde qui est notée  $A$ .



**Figure I.7.** Structure schématique de l'antigorite (A représente la longueur d'onde de la modulation) (d'après les données transmises par Uehara à A. Baronnet, com. pers)

Onsager (dans Robinson & Shaw, 1952) a été le premier à évoquer la possibilité d'une structure ondulée pour l'antigorite, permettant ainsi d'expliquer le paramètre A anormalement grand (43 Å) mis en évidence par Aruja (1945) lors d'une étude en diffraction des rayons X (DRX). La courbure des feuillets TO peut être interprétée comme un des mécanismes permettant de compenser le désaccord paramétrique, ainsi que l'a suggéré Pauling (1930).

Trois différents modèles émanant d'une étude en DRX ont été proposés pour ajuster dans la structure ce paramètre A (Fig. I.8) (Zussman, 1954). L'auteur a distingué un modèle ondulé sans inversion des couches tétraédriques ("rectified wave"), dérivé des interprétations de Onsager (1952), de son propre modèle ondulé avec inversion périodique des couches ("alternating wave"). Le dernier modèle proposé par Zussman (1954) correspond au modèle en "zigzag", qui ne présente pas d'inversion de polarité des couches. Les travaux qui ont suivi, basés sur des considérations géométriques théoriques, des raffinements en deux dimensions par rayons X et des analyses en MET ont permis d'opter pour le modèle "alternating wave", qui est celui communément accepté aujourd'hui (Zussman *et al.*, 1957 ; Kunze, 1956, 1958, 1961, Yada, 1979 ; Dodony *et al.*, 2002 ; Grobety, 2003 ; Capitani & Mellini, sous presse).



**Figure I.8.** Représentation schématique des modèles de structure proposés pour l'antigorite (modifié d'après Zussman, 1954)

Outre l'accord général sur cette structure caractérisée par l'inversion de polarité des feuilletts toutes les demi longueurs d'onde, les modalités de cette inversion sont toujours débattues (cf. chap. I.2.2.2). La structure cristallographique de l'antigorite ne fait donc toujours pas l'unanimité.

La maille élémentaire de l'antigorite est de type monoclinique, raffinée dans le groupe d'espace  $Pm$ , avec  $A = 43.505(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.251(1) \text{ \AA}$  et  $c = 7.263(1)$ , avec un angle  $\beta = 91.32^\circ$  (1) (Capitani & Mellini, sous presse). Ce paramètre  $A$ , inhabituellement large, varie pour les antigorites naturelles de 25.7 à 51.5  $\text{\AA}$  (Zussman *et al.*, 1957 ; Kunze, 1961 ; Uehara & Shirozu, 1985). Il a aussi été mis en évidence un paramètre  $A$  long, atteignant 110  $\text{\AA}$  (Grobety, 2003) et court, de 16 à 19  $\text{\AA}$  (Chapman & Zussman, 1959). Toutefois, Mellini & Zussman (1986) ont identifié le groupe avec un paramètre  $A$  court comme de la carlosturanite, et ont indiqué une limite inférieure de ce paramètre pour l'antigorite à 33  $\text{\AA}$ . La variation de ce paramètre  $A$  est liée à la nature polysomatique de cette variété.

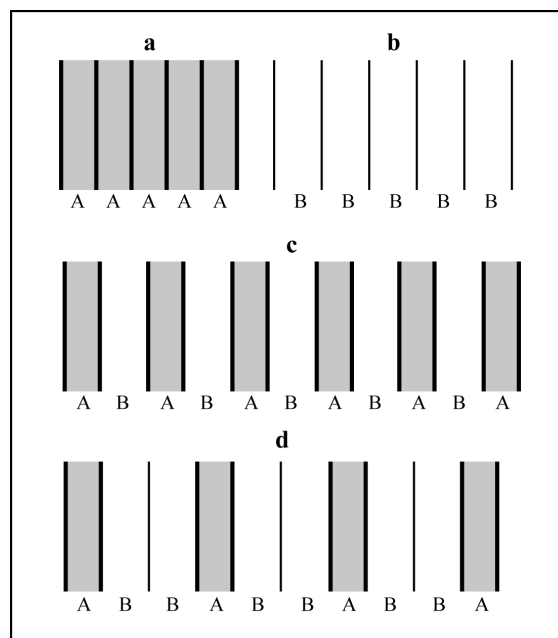
#### I.2.2.2. Le polysomatisme de l'antigorite

Il est aussi possible de décrire la structure de l'antigorite en terme de série polysomatique. Les schémas présentés sur la figure I.9. permettent d'expliquer simplement ce



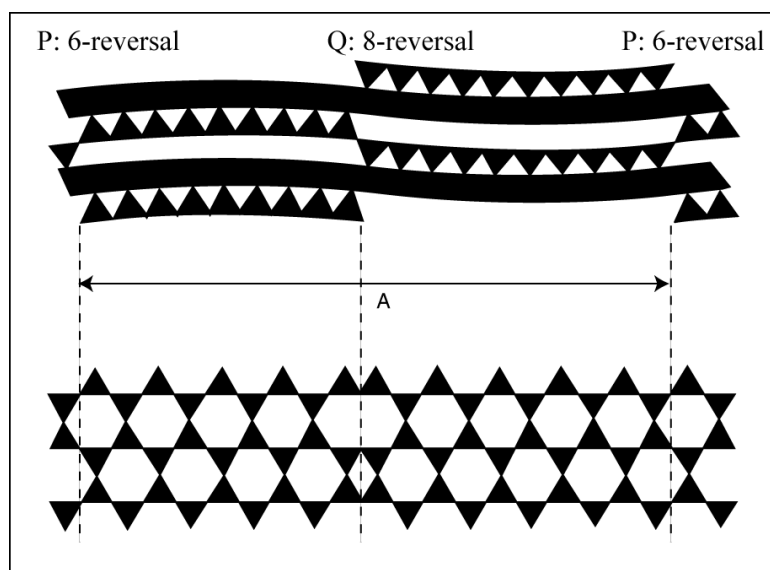
qu'est le polysomatisme (Veblen, 1991). D'un côté se trouve une structure cristalline A découpée en portions elles aussi notées A (Fig. I.9.a). De l'autre, une seconde structure appelée B (Fig. I.9.b). A et B ont des structures cristallines et des stœchiométries différentes.

La fig. I.9.c. représente une troisième structure qui associe A et B et qui est notée (AB), les parenthèses indiquant que l'unité AB est répétée périodiquement. La structure (AB) est ce qu'on appelle un polysome, ou structure polysomatique. Elle est formée à partir des pôles purs A et B. De même, (ABB) est un autre polysome illustré dans la figure I.9.d. (A), (AB), (ABB) et (B) forment donc une série polysomatique. Donc, tous les membres d'une série polysomatique sont stœchiométriquement colinéaires. Ces structures sont dites modulées.



**Figure I.9.** Diagrammes schématiques illustrant le polysomatisme. a) la structure A, b) la structure B, c) le polysome (AB), d) le polysome ABB (d'après Veblen, 1991).

L'antigorite peut être considérée comme un polysome constitué de trois types de modules (100) (Spinnler, 1985). Ces modules découlent des modifications structurales liées à l'inversion des feuillet. Chaque longueur d'onde compte deux inversions de polarité, qui ne se produisent pas toujours selon les mêmes modalités (Onsager, 1952, Zussman, 1954 ; Kunze, 1958 ; Spinnler, 1985, Grobety, 2003 ; Capitani & Mellini, sous presse). Les trois modules proposés par Spinnler sont : un module à 8 tétraèdres, qui correspond à la zone autour de l'inversion de polarité produisant des anneaux à 4 ou 8 tétraèdres (**b** = 9.2 Å et **c** = 7.3 Å, formule idéale :  $[\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8]^{4-}$ ). Ce type de renversement est noté Q sur la figure I.10. Le second module est un module à 6 tétraèdres, respectant les anneaux sénaires (renversement noté P sur la Fig. I.10). Il se situe dans le domaine de l'inversion à 6 tétraèdres (**b** = 9.2 Å et **c** = 7.3 Å, formule idéale :  $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2]^{4+}$ ). Enfin, le troisième module reconnu dans la structure de l'antigorite correspond à un module de type lizardite, tel qu'observable entre les deux renversements P et Q (**b** = 9.2 Å et **c** = 7.3 Å, formule idéale :  $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ ).



**Figure I.10.** Projections schématiques selon [010] (haut) et [001] (bas) de la structure de l'antigorite (modifié par Grobety, 2003, d'après Kunze, 1961 et Mellini *et al.*, 1989). Le polysome représenté compte  $m = 19$  tétraèdres au sein d'une longueur d'onde. Notons les anneaux à 4 et 8 tétraèdres au niveau des renversements notés Q et des anneaux à 6 tétraèdres au niveau des inversions notées P.

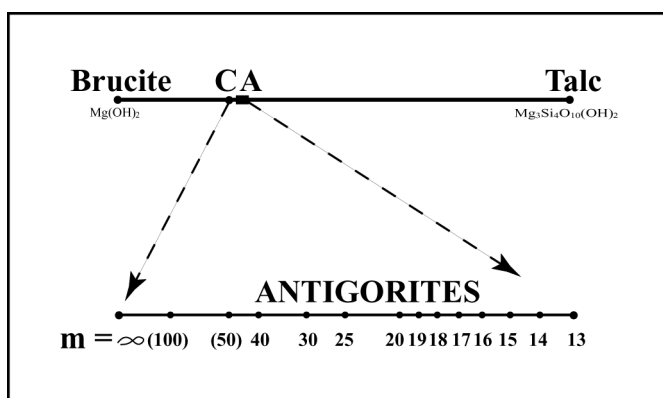
En comparant les compositions de tous ces modules, il apparaît clairement que l'antigorite présente un déficit en Mg et en OH par rapport à la lizardite (Spinnler, 1985). Toutefois, il a été reproché à Spinnler dans sa description du polysomatisme de l'antigorite d'utiliser des modules de lizardite plutôt que des modules de serpentine idéale, la lizardite présentant des distorsions qui n'existent peut être pas dans l'antigorite. D'autres auteurs (Ferraris *et al.*, 1986, Mellini *et al.*, 1987 ; Grobety, 2003) décrivent le polysomatisme de l'antigorite en n'utilisant que deux modules, l'un correspondant à la formule idéale des serpentines  $(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$  et l'autre présentant un déficit correspondant à trois unités brucitiques  $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ . Récemment, Dodony *et al.* (2003) ont proposé une réalisation des inversions de polarité des feuillets de l'antigorite sans intervention des renversements à 4 et 8 tétraèdres. Par contre, d'autres études récentes (Uhera & Shirozu, 1998 ; Grobety, 2003 et Capitani & Mellini, sous presse) ont confirmé le modèle de Onsager (1952), Zussman (1954) et Kunze (1958).

On retiendra que la notation utilisée pour caractériser les variations polysomatiques de l'antigorite sont décrites par la valeur de  $m$  définie par Kunze (1961).  $m$  représente le nombre de tétraèdres dans une longueur d'onde. Ainsi, l'antigorite présente une formule générale du type  $\text{Mg}_{3m-3}\text{Si}_{2m}\text{O}_{5m}(\text{OH})_{4m-6}$  (Mellini *et al.*, 1987 ; Capitani & Mellini, sous presse). La variation du nombre  $m$  de tétraèdres au sein de la longueur d'onde va produire une variation de cette longueur d'onde, qui se traduit aussi par des changements discrets de la composition chimique. La relation entre la valeur de  $m$  et la longueur d'onde de modulation est donnée dans le tableau I.2.

$m$	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
A (Å)	32.6	35.4	38.1	40.8	43.5	46.2	49	51.7	54.4	57.1	59.8

**Tableau I.2.** Relation entre la valeur de  $m$  et la longueur d'onde de modulation A, donnée en angströms (e.g., Mellini *et al.*, 1987).

Les différentes compositions chimiques découlant des variations polysomatiques sont colinéaires et s'étendent entre les deux pôles purs qui sont la brucite et le talc. Toutefois, la série polysomatique de l'antigorite s'articule véritablement entre le joint C ( $m = \infty$ ; composition de la lizardite et du chrysotile, qui sont des polymorphes) et le joint A, qui correspond au plus faible nombre de tétraèdres admissible pour respecter la structure de l'antigorite (Fig. I.11.).



**Figure I.11.** : Projection des polysomes de l'antigorite selon le joint brucite-talc. C : chrysotile et A : antigorite. Les compositions des polysomes de l'antigorite sont portées dans la partie basse de la figure. (d'après Mellini *et al.*, 1987)

Un autre type de variation polysomatique est observable dans les antigorites. On distingue les antigorites paires ("even" dans la littérature anglo-saxonne), où  $m$  est pair, et les antigorites impaires ("odd") où  $m$  est impair. En effet, alors que dans les antigorites paires, le nombre de tétraèdres par demi longueur d'onde est identique et correspond à  $m/2$ , les antigorites impaires présentent un nombre différent de tétraèdres dans les deux demi longueur d'onde :  $(m+1)/2$  dans une demi longueur d'onde et  $(m-1)/2$  dans la seconde (e.g., Kunze, 1961 ; Uehara & Shirozu, 1985 ; Grobety, 2003). Les deux demi longueurs d'onde présentent alors des longueurs et des compositions légèrement différentes.

La structure de l'antigorite présente des variations importantes. Le raffinement de structure présenté par Capitani & Mellini (sous presse) sur une antigorite impaire ( $m = 17$ ) apporte des informations structurales sur ce minéral, mais il semble nécessaire, vues les

modifications pouvant affecter cette variété structurale, de réaliser de nouveaux raffinements, particulièrement pour les antigorites paires.

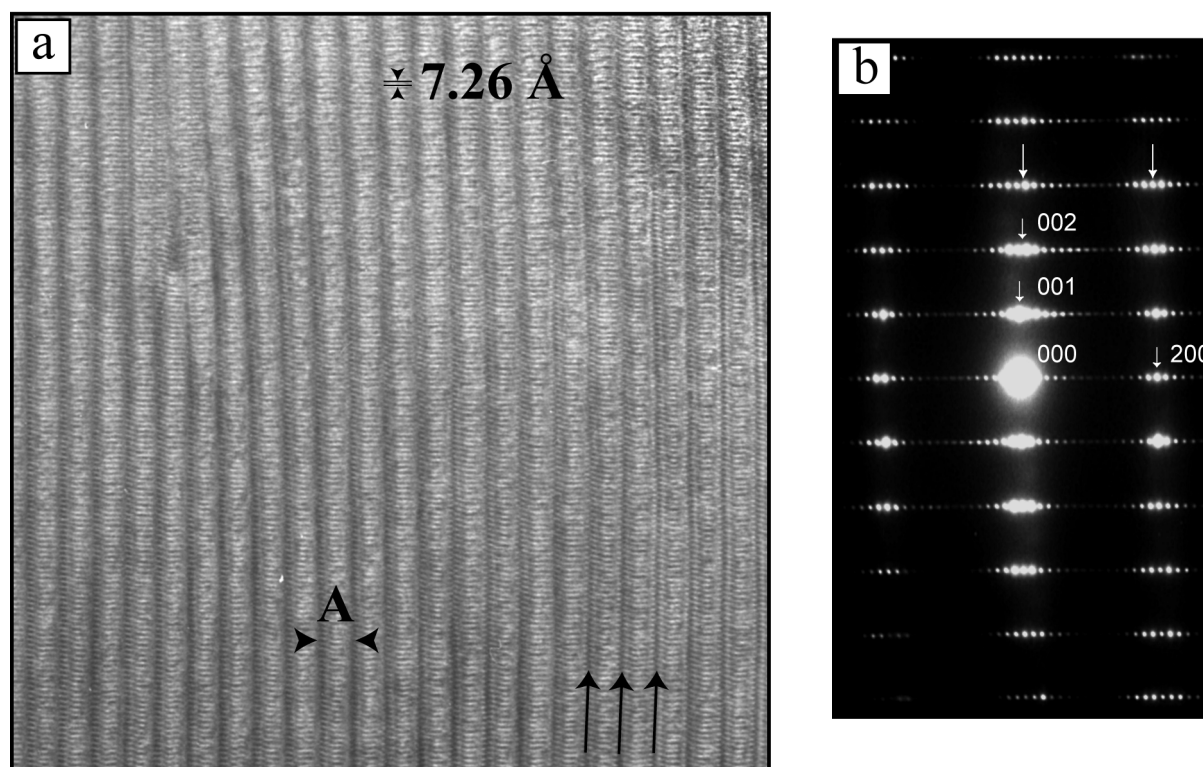
### I.2.2.3. Le polytypisme de l'antigorite

L'antigorite, comme la lizardite, présente elle aussi un certain nombre de polytypes. Par contre, les possibilités sont moins nombreuses que dans le cas de la lizardite car la structure ondulée tolère moins de variations d'empilement qu'une structure plane. Dans cette section, le polytypisme de l'antigorite sera rapidement présenté. Il sera explicité de façon plus détaillée dans le chapitre I.2.2.5.

L'empilement polytypique le plus fréquent dans un cristal d'antigorite est de type 1 couche. Ce polytype est monoclinique avec un angle  $\beta$  proche de  $90^\circ$  ( $91.3^\circ$  d'après Capitani & Mellini, sous presse). Kunze (1956) a présenté une antigorite où l'angle  $\beta$  est droit, donnant une antigorite orthorhombique ("orthoantigorite"). Yada (1979) est le premier à avoir décrit un polytype à 2 couches de l'antigorite, même s'il a à l'époque évoqué la possibilité d'un artefact dû à l'irradiation de son échantillon. Depuis, cette structure a largement été décrite dans la littérature (e.g., Veblen, 1981 ; Grobety, 2003). D'autres empilements à une ou plusieurs couches montrent des angles  $\beta$  supérieurs et ont été expliqués par des décalages (offsets par exemple, voir ci après) des inversions de feuillets successives (e.g., Spinnler, 1985 ; Otten, 1993). Spinnler (1985) décrit des polytypes à 5 couches, qu'il présente comme le résultat d'un décalage (offset) des feuillets selon **a** avec une amplitude d'un module de lizardite toutes les cinq couches. Enfin, il existe également des séquences d'empilement désordonnées.

### I.2.2.4. Imagerie électronique de l'antigorite

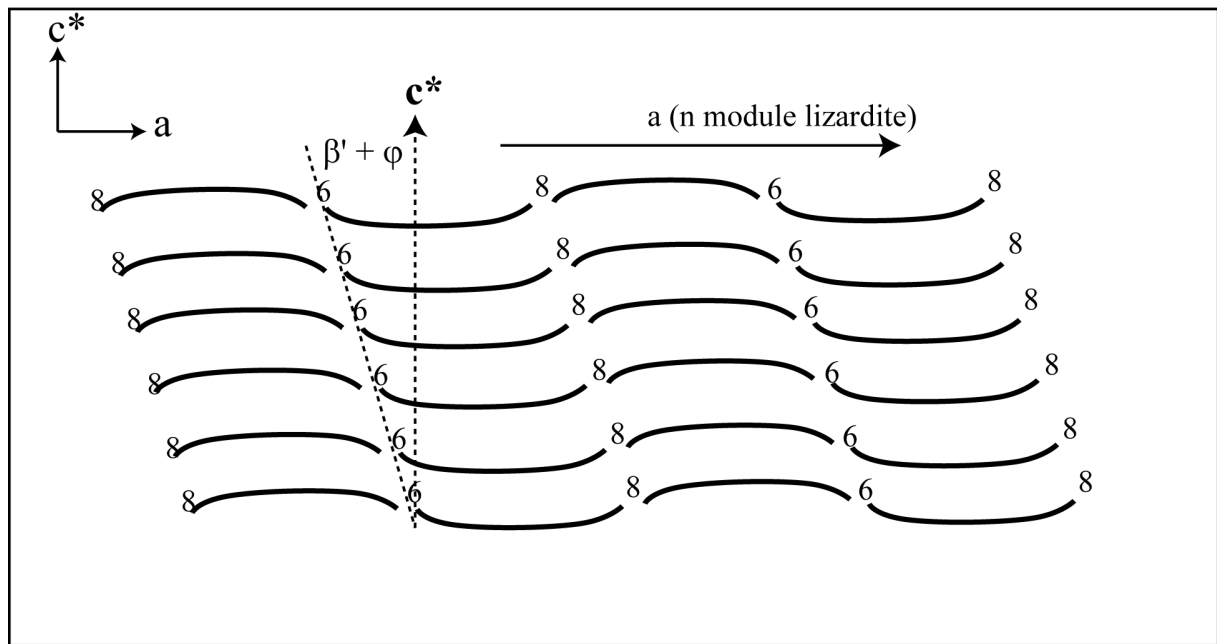
L'imagerie en MET est en accord avec la structure ondulée de l'antigorite (Fig. I.12.). Vue selon la direction [010], un cristal d'antigorite se présente sous la forme d'un empilement régulier de couches selon le vecteur réciproque **c\***. Ce type d'imagerie, lorsque le cristal est correctement orienté, permet d'avoir accès à des informations telles que l'angle  $\beta$ , la périodicité de l'empilement ou la longueur d'onde de modulation par exemple. Les contrastes visibles sur l'image électronique soulignent d'une part les feuillets à 7.26 Å et d'autre part la longueur d'onde de modulation (Fig. I.12).



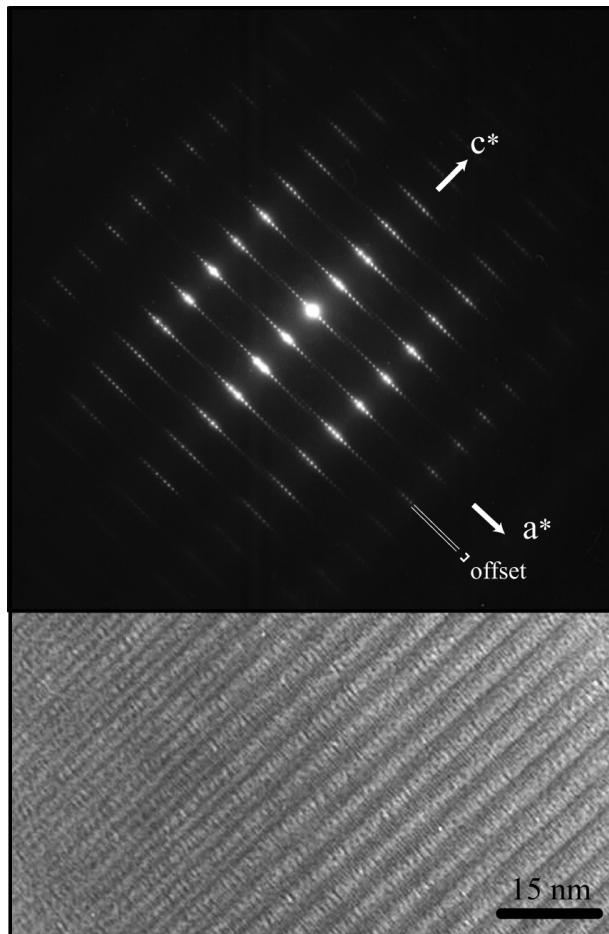
**Figure 1.12.** a) Micrographie électronique haute résolution d'un cristal d'antigorite vu selon [010]. Les contrastes soulignent les feuillets à 7.26 Å et les modulations. Les flèches indiquent les inversions à 4 et 8 tétraèdres, b) le cliché de diffraction, où on distingue les taches principales de diffraction, notée 001, 002 par exemple, et les taches de surstructures, liées à la structure modulée de l'antigorite, est assigné par rapport à la sous maille de la lizardite.

En effet, seuls les inversions à 4 et 8 tétraèdres (P) produisent des modifications de contraste sur l'image. Les régions d'inversion à 6 tétraèdres (Q) sont peu visibles sur la micrographie électronique puisqu'elles présentent le même contraste que les domaines entre deux inversions (Wu & Li, 1989 ; Otten, 1993 ; Grobety, 2003). Toutefois, même en haute résolution, les images restent difficiles à interpréter. Les structures observées sont dépendantes de l'orientation du cristal sous le faisceau, de l'épaisseur de la préparation, de la défocalisation, mais aussi de l'amorphisation pendant l'observation du cristal (Spinnler, 1985). En effet, l'antigorite subit rapidement des dommages d'irradiation dus au faisceau d'électrons.

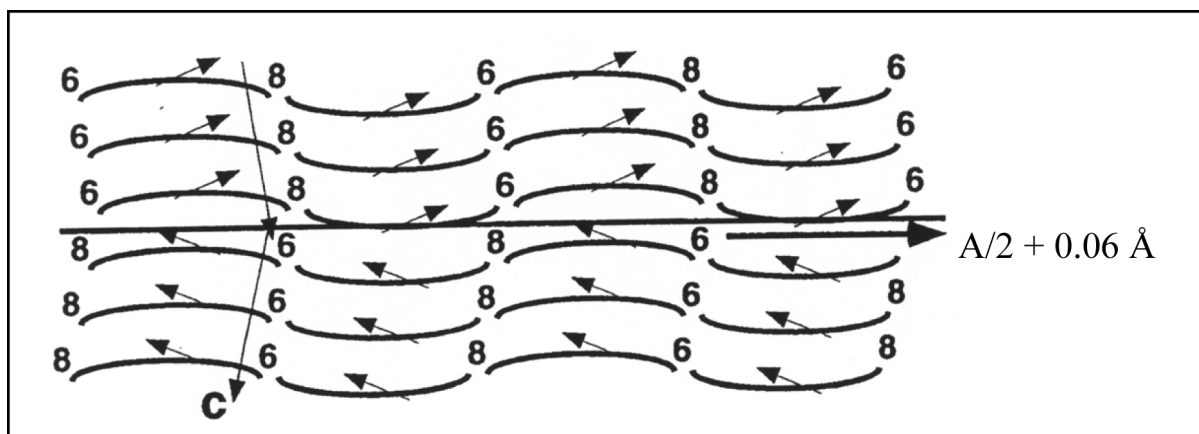
Le cliché de diffraction recèle aussi de nombreuses informations structurales. Sur celui présenté sur la figure I.12., nous voyons apparaître des taches de surstructure qui entourent les réflexions principales. Ce cliché indique que le cristal d'antigorite est ordonné. En effet, aucune traînée diffuse, symptomatique de désordre, n'affecte les taches de diffraction.



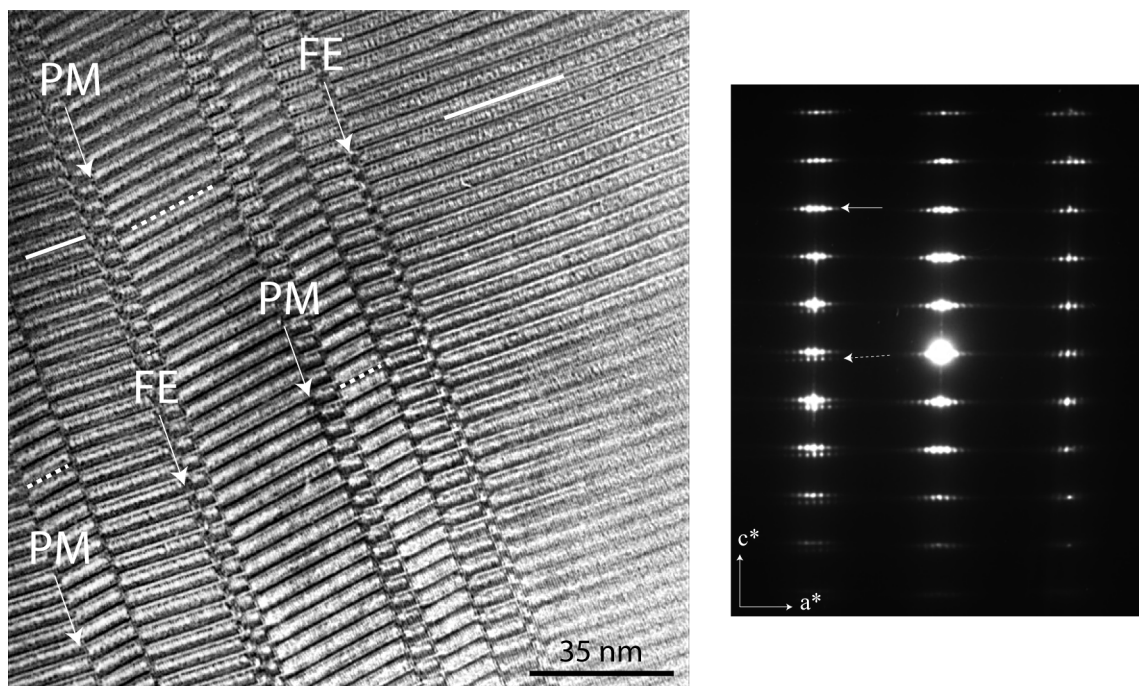
**Figure I.13 :** Représentation schématique des offsets selon les plans (001) (inspiré de Otten (1993) et Grobety (2003)). Les feuillets sont décalés selon un nombre entier de module de lizardite ( $n$ ), le plus souvent égal à 1. Les différents types de renversement restent en regard, malgré le décalage. L'angle  $\beta = 90 + \beta' + \varphi$  varie selon l'amplitude du décalage.



**Figure I.14 :** Cliché de diffraction et micrographie électronique associée d'une antigorite dont la structure présente des offsets. Ce type de défaut est visible sur le cliché de diffraction, où il se manifeste par un décalage des réflexions de surstructures. Lorsque l'offset est le seul type de défaut affectant l'antigorite, il est difficile à imager. La résolution de l'image doit permettre de distinguer des déplacements selon  $a^*$  de l'ordre de 2-6



**Figure I.15.** Représentation schématisée des processus cristallographiques donnant lieu aux macles. La ligne souligne le plan de macle. Les feuillets de part et d'autre de ce plan ont subi un maillage, c'est à dire un miroir selon (001) associé à un glissement selon la direction **a**. La flèche horizontale indique la direction de glissement dans le feuillet octaédrique. Les autres flèches indiquent l'orientation des octaèdres (Otten, 1993 ; Grobety, 2003).



**Figure I.16 :** Micrographie électronique d'un cristal d'antigorite. FE désigne les fautes d'empilement simples, telles que décrites dans le texte. PM correspond au plan de maillage, qui séparent deux domaines d'empilement distinct. Les traits pleins soulignent les domaines où les feuillets ne sont pas affectés par les offsets, les traits en pointillés soulignent les domaines où les feuillets sont décalés dans la direction **a**. Sur le cliché de diffraction associé, le maillage se manifeste par l'apparition d'une seconde série de taches de diffraction (flèche en pointillés) basculée par rapport à la série principale (flèche pleine).



L'apparition de défauts microstructuraux aperiodiques affecterait la périodicité, selon l'un des vecteurs réciproque, ce qui se manifesterait sur le cliché de diffraction par des traînées diffuses reliant les réflexions dans la direction selon laquelle s'empilent les défauts plans.

Au cours de cette thèse, la majorité des cristaux d'antigorite a été orientée selon cet axe de zone car c'est dans cette direction que la plupart des défauts sont visibles (cf. chap. I.2.2.5).

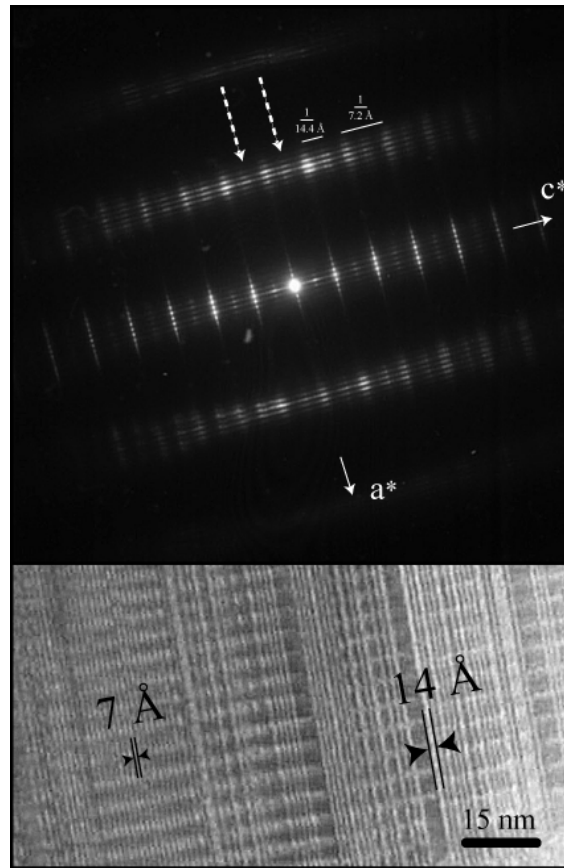
### I.2.2.5. Variations microstructurales et défauts de l'antigorite

La structure de l'antigorite se caractérise par un empilement régulier de feuillets TO, avec une longueur d'onde de modulation constante. Or, de nombreux travaux (e.g. Spinnler, 1985 ; Otten, 1993 ; Grobety, 2003) ont montré l'existence plusieurs types de variations microstructurales, observables en MET.

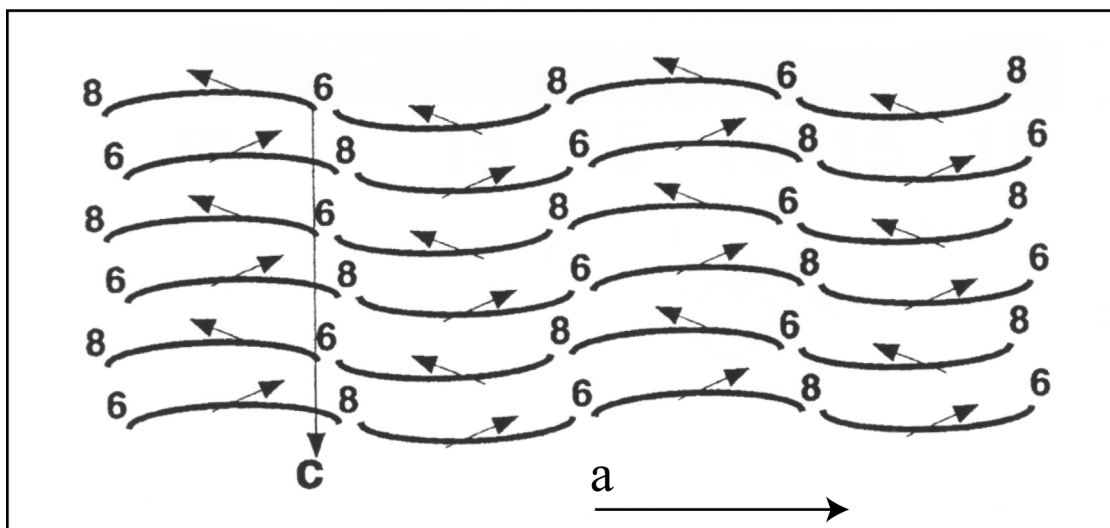
#### a) les offsets

Les offsets (décalages) correspondent à des glissements latéraux des feuillets selon les plans (001) dans le sens positif ou négatif (+ a ou - a) (Fig. I.13). Otten (1993), sur la base d'observations en MET haute résolution propose que l'amplitude des décalages est un nombre entier de modules de lizardite. Ces décalages sont fréquemment d'un module de lizardite, cela en raison de contraintes cristallographiques puisqu'un décalage d'amplitude plus importante rendrait les ondulations plus difficiles à ajuster. Ces déplacements des feuillets impliquent alors un décalage des domaines d'inversion de polarité des couches selon **a** (Fig. I.13). Cela dit, les différents domaines d'inversion de polarité vont rester en regard.

La structure de l'antigorite est caractérisée par un angle de monoclinicité  $\beta$  variable autour de  $91^\circ$  (Uehara & Kamata, 1994 ; Capitani & Mellini, sous presse). Il peut être défini par  $\beta = \beta' + 90$  (Kunze, 1961, voir dans Grobety, 2003). Quand cette structure est affectée par un offset, l'angle  $\beta$  va être modifié par ajout d'une nouvelle composante en rotation, notée  $\phi$  par Spinnler (1985). L'auteur a défini cet angle sur le cliché de diffraction comme matérialisant le décalage entre la géométrie de la sous maille de type lizardite et la



**Figure I.17 :** Cliché de diffraction et micrographie haute résolution associée montrant une antigorite avec des variations polytypiques 1 couche - 2 couches. Les flèches en tiret indiquent la position des taches de périodicité à 14 Å. Outre les variations polytypiques, le cliché de diffraction montre des traînées diffuses à la place des réflexions satellites régulières selon le vecteur réciproque  $c^*$ . Des défauts plans aperiodiques s'empilent donc dans cette direction.



**Figure I.18 :** Représentation schématique de l'introduction de plans de macle (miroir + glissement de  $A/2$  ) après chaque feuillet. Ce mécanisme de "micromacilage" produit une structure dont la périodicité est à deux couches (Groby, 2003).

surstructure. En effet, sur les clichés de diffraction, les offsets se manifestent par un décalage des vecteurs de base de la surstructure avec ceux de la structure modulée selon le vecteur réciproque  $\mathbf{a}^*$ , définissant cet angle  $\varphi$  (Fig. I. 14). Les taches de surstructure affectées à une réflexion principale de diffraction ( $h0l$ ) ne sont pas alignées au groupe de taches voisin (e.g., Spinnler, 1985). Une antigorite présentant une structure offset aura donc son angle  $\beta$  tel que  $\beta = \beta' + \varphi + 90$

Lorsqu'ils sont isolés, ces défauts ne sont pas visibles sur les micrographies électroniques. En effet, les glissements latéraux, généralement de un module de lizardite, nécessite donc une résolution ponctuelle supérieur à 2.5 Å (dimension  $\mathbf{a}$  d'un module de lizardite). Cette résolution n'est pas atteinte avec le microscope 2000FX Jeol utilisé pour cette étude (cf. Annexe 1).

### b) les macles

L'opération de maillage au sein d'une antigorite s'apparente à un miroir selon le plan (001) associé à un glissement des feuillets de  $\mathbf{A}/2$ , ( Spinnler, 1985 ; Otten, 1993 ; Grobety, 2003). Ainsi, les demi longueurs d'onde restent en phase alors que les inversions à 4 et à 8 tétraèdres se retrouvent décalées d'une demi longueur d'onde (Fig. I.15).

Sur les micrographies électroniques, le plan de macle se manifeste par un décalage des feuillets de  $\mathbf{A}/2$ , donnant l'impression que les feuillets sont en antiphasse (Fig. I.16). Nous avons noté dans les paragraphes précédents que les contrastes de l'image en MET dans la direction d'observation [010] ne soulignent que les inversions à 4 et 8 tétraèdres. Donc, cette impression d'antiphasse (Fig. I.16) correspond à un artefact lié à l'observation.

Si seuls quelques feuillets sont affectés par ce maillage, et que les autres feuillets, de part et d'autre des plans de macle, ne sont pas affectés par des variations structurales, on parlera de faute d'empilement simple (FE). Si par contre ce défaut sépare deux secteurs d'orientation différente, ou simplement les décale visiblement de  $\mathbf{A}/2$ , on parlera de plan de macle (PM). Ces structures sont présentées sur la micrographie I.16.

### c) Variations polytypiques

Il est très fréquent de voir au sein d'un cristal d'antigorite une succession de domaines polytypiques présentant des angles  $\beta$  ou des périodicités différentes (fig. I.16 et I.17). Ces variations sont expliquées par la combinaison de défauts d'empilement de type "macle" et de type "offset".

On a vu que les empilements caractérisés par des angles  $\beta > 91^\circ$  peuvent être expliqués une succession régulière d'offsets dans une même direction. On remarque sur la figure I.16 que ces domaines polytypiques sont fréquemment séparés par des défauts de type macle, marqués par le contraste en antiphase marquant la modulation. Dans la littérature, ces structures sont aussi appelées domaines maclés, même si en plus du phénomène cristallographique de maclage s'ajoute le développement d'offsets. Le cliché de diffraction souligne les désorientations cristallographiques au sein du cristal d'antigorite, avec l'apparition d'un second réseau de réflexions basculé par rapport au réseau principal (Fig. I.16).

Dans d'autres cas, le désordre d'empilement est caractérisé par l'apparition de domaines de polytypes à 2 couches (fig. I.17). Cette surstructure au sein d'un cristal se manifeste sur l'image MET par une périodicité bien visible à 14 Å, et sur le cliché de diffraction par l'apparition de nouvelles taches de diffraction, à mi chemin selon la direction  $c^*$  (Fig. I.17).

Deux types de mécanismes ont été avancés pour expliquer la formation des polytypes à deux couches de l'antigorite (Spinnler, 1985 ; Otten, 1993 ; Grobety, 2003).

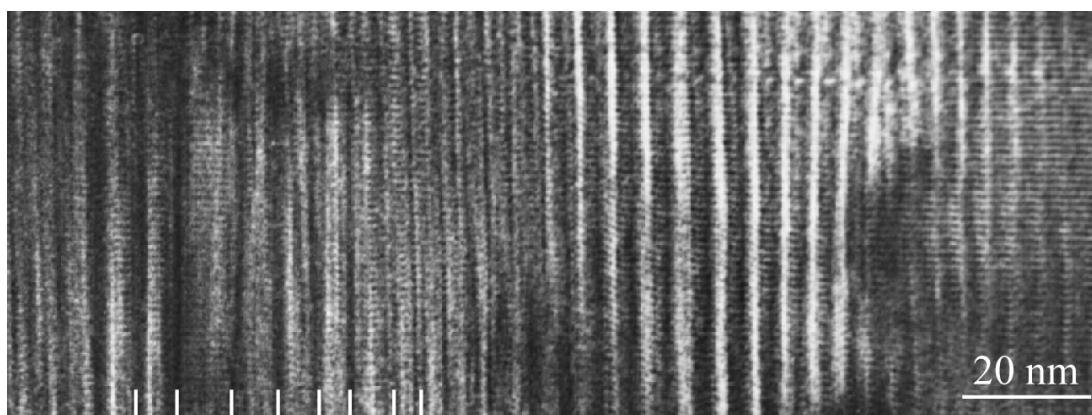
- Le maclage périodique de la cellule unitaire. En effet, si chaque feuillet subi un maclage tel que celui décrit précédemment, il en résulte une structure dont la périodicité n'est plus de 7 Å mais de 14 Å (Fig. I.18)

- L'arrangement périodique des offsets. Ce type d'arrangement peut aussi résulter en une structure de périodicité à 14 Å.

### d) Variations polysomatiques

Au sein d'un cristal unique d'antigorite observé en MET, il arrive que la longueur

d'onde de modulation varie localement, entraînant ainsi un désordre selon  $a$  (Fig. I.19). Dans ce cas, on parlera de désordre polysomatique intracristallin. La distribution des longueurs d'onde peut même, dans les cas extrêmes, conférer au cristal une texture "en accordéon" (fig.I.19). Ce type de désordre est fréquent dans les antigorites de veine (Viti & Mellini, 1996). Mellini *et al.* (1987) ont mis en évidence des variations polysomatiques intracristallines pouvant être très importantes dans des antigorites de matrice. Par exemple, dans un échantillon ayant subi une recristallisation liée à un épisode de métamorphisme de contact, les auteurs ont mis en évidence des variations polysomatiques intracristallines telles que  $A$  passe latéralement de 45 Å à 80 Å.



**Figure I.19** : Micrographie électronique en transmission haute résolution d'un cristal d'antigorite présentant des variations polysomatiques. Les traits blancs séparent les modulations successives. Il apparaît clairement que la longueur d'onde varie (micrographie électronique de A. Baronnet).

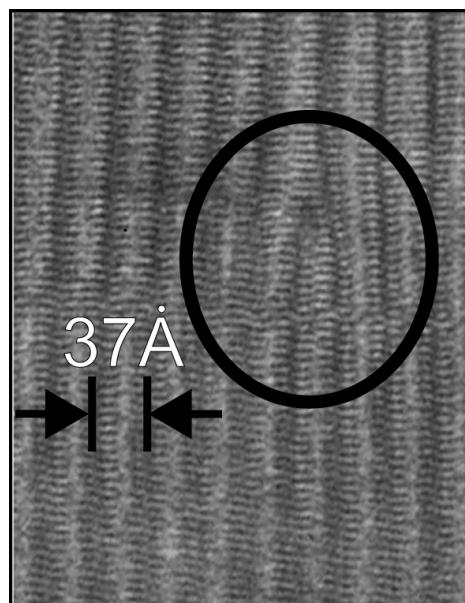
De telles structures produisent sur le cliché de diffraction des traînées diffuses selon  $a^*$ , en remplacement des taches satellites régulières. La variation de la longueur d'onde s'explique par une différence du nombre de modules de lizardite. L'origine de ce type de défaut n'est pas claire. Otten (1993) suggère que les variations polysomatiques sont liées à la chimie des antigorites. Toutefois, Bromiley & Pawley (2002) ont réalisé des mesures de la longueur d'onde de modulation sur des antigorites riches et pauvres en aluminium. Aucune variation de cette longueur d'onde corrélable avec la différence de chimie n'a été mise en évidence par les auteurs.

### e) Dislocations de modulation

Il arrive aussi que les ondulations de l'antigorite se terminent sur des dislocations de modulation (Fig. I.20). Généralement, ces dislocations apparaissent par paires de signe

opposé, afin de compenser localement la déformation induite par ce type de défaut dans la structure. En effet, autour de ces dislocations, la structure est fortement déformée, comme on peut le voir sur la figure I.20. Pour accommoder cette distorsion de la structure, des polysomes avec un nombre plus élevé de modules de lizardite apparaissent, ce qui revient à allonger localement la longueur d'onde de la modulation. L'origine de ce type de défaut n'est pas non plus très claire. Otten (1993) suggère que dans certains cas, les variations extrêmes de la longueur d'onde peuvent être liées à l'insertion d'un empilement de couches de lizardite qui disparaissent quand la longueur d'onde de modulation dans la zone déformée nécessite moins de 30 modules de lizardite.

**Figure I.20** : Micrographie en MET d'une dislocation de modulation dans un cristal



### I.2.3. Les serpentines fibreuses

#### I.2.3.1. Chrysotile

Le chrysotile présente une structure cylindrique, ce qui lui confère un aspect fibreux.

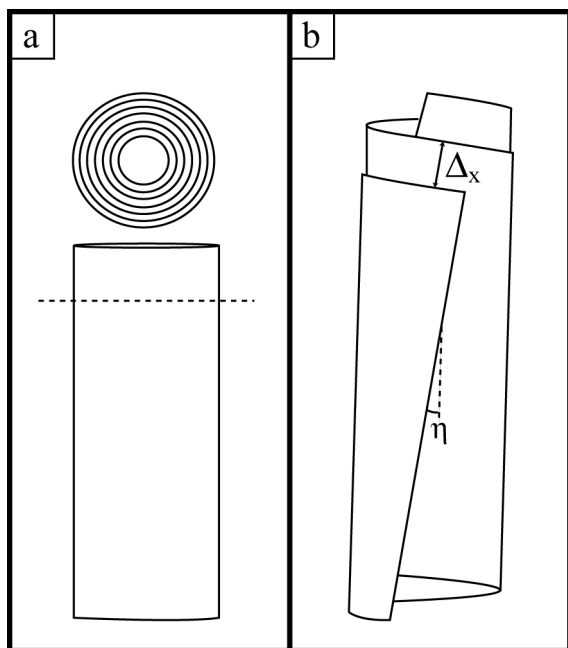
Cette variété est sans doute la plus connue du grand public en raison de son utilisation industrielle (actuellement réglementée) comme variété d'amiante (asbeste). Suspectée par Pauling (1930), la structure cylindrique du chrysotile a été démontrée par diffraction des rayons X dans les années 50 (Whittaker, 1953 ; Jadodzinski & Kunze, 1954a et b).

La structure du chrysotile résulte de l'enroulement de feuillets type lizardite autour d'un des axes cristallographiques (X ou Y). Cet enroulement entraîne l'apparition de désordre entre les feuillets successifs ainsi que la perte de périodicité de la structure dans les directions

non parallèles à l'axe d'enroulement des couches. Ce désordre empêche la réalisation de raffinements de structure pour cette variété, expliquant donc l'absence de ce type de données aujourd'hui.

Whittaker (1953, 1956) a défini trois type de chrysotile : l'orthochrysotile, de symétrie orthorhombique, présente un enroulement selon X. Le clinochrysotile, de symétrie monoclinique à une structure à deux couches, avec une rotation de  $180^\circ$  entre les feuillets, et présente également un enroulement selon X. Le parachrysotile est caractérisée par une symétrie orthorhombique avec une structure à 2 couches, avec une rotation de  $180^\circ$  entre les feuillets, et présente un enroulement des fibres selon Y. Il est beaucoup plus rare que les deux types précédents. L'ortho- et le clinochrysotile sont considérés comme des polytypes, ce qui n'est pas le cas du parachrysotile qui se différencie de ces deux variétés par un enroulement autour de Y..

Le chrysotile a été un des premiers minéraux à être observé en METHR (e.g., Yada, 1967, 1971). Les observations de cet auteur ont confirmé et enrichi les déterminations structurales de Whittaker. Elles ont entre autres permis de distinguer chez le chrysotile deux principaux modes d'enroulement : l'enroulement cylindrique (Fig. I.21.a) et l'enroulement spiral (Fig. I.21.b.).



**Figure I.21** : dessin schématique des deux modes d'enroulement des feuillets.

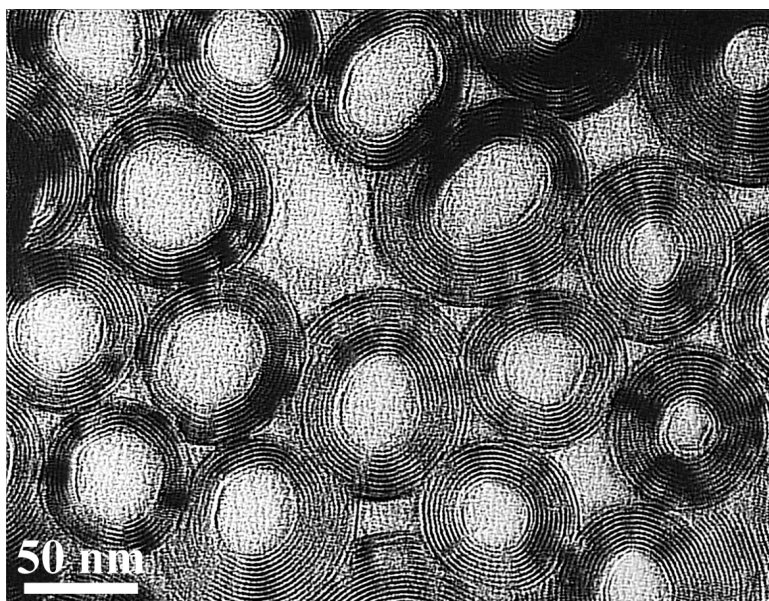
a) enroulement cylindrique.

b) enroulement spiral et hélicoïdal. La morphologie reste cylindrique *sensu stricto* mais les directions  $\{h00\}$  font un angle  $n$  avec l'axe d'enroulement. Un enroulement sans composante spirale est envisageable si

Le pas qui définit un enroulement spiral peut être de un ou plusieurs feuillets. Dans le cas des polytypes à deux couches, le pas doit être un nombre pair de feuillets (Devouard,

1995). L'enroulement spiral peut aussi présenter une composante hélicoïdale, comme il est indiqué sur la figure I.21.b.

Les photographies en METHR selon la direction [100] rendent parfaitement compte de l'aspect cylindrique du chrysotile. Comme on le voit sur la photographie (fig.I.22), la fibre de chrysotile présente un cœur vide. Les fibres de chrysotile ont un diamètre toujours inférieur à 100 nm (Yada & Liu, 1987).



**Figure 22 :** Fibres de chrysotile observées perpendiculairement à l'allongement des fibres en Microscopie Electronique en Transmission

### I.2.3.2. Serpentine polygonale

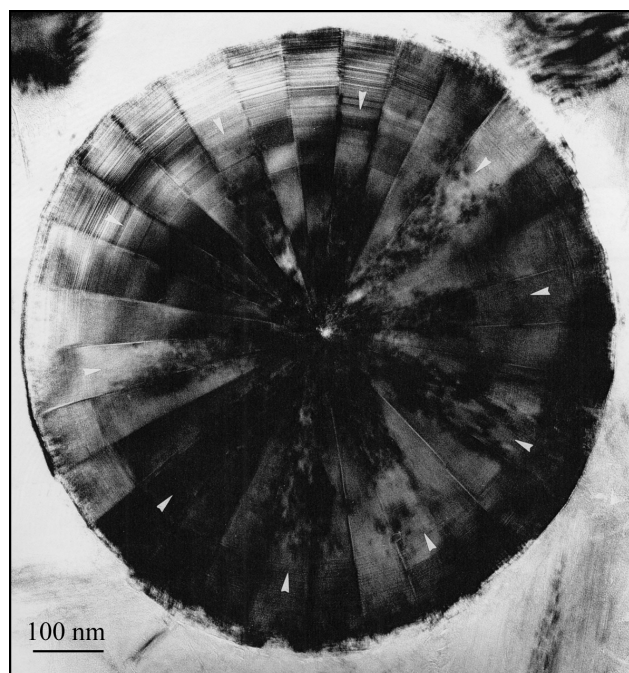
La classification des serpentines polygonales, autre variété fibreuse de serpentine, est toujours à l'heure actuelle controversée. En effet, alors que certains auteurs les associent au chrysotile (Polven-type chrysotile) (Wicks & O'Hanley, 1988), d'autres en font une variété structurale à part entière (*e.g.*, Devouard, 1995). Sans rentrer dans le débat, nous allons ici décrire brièvement la structure de cette serpentine assez particulière, puis qu'elle allie à la fois les caractéristiques de la lizardite et celles du chrysotile.

Zussman *et al.* (1957), par le biais de la diffraction des rayons X ainsi que par microscopie et diffraction électronique ont mis en évidence un type de fibres intermédiaire entre le chrysotile et la lizardite. Les premières images en haute résolution (Jiang & Liu,



1984) ont mis en évidence des fibres polygonales composées de secteurs de serpentine plane, de type lizardite. Le nombre de secteurs plan ne peut être que de 15 ou 30 lorsque la fibre est entièrement développée (fig. I.23).

Les serpentines polygonales se distinguent aussi du chrysotile par la taille des fibres. En effet, toute serpentine fibreuse dont le diamètre excède les 100 nm est une serpentine polygonale. Par contre, il existe des serpentines polygonales de taille inférieure à 100 nm (Yada & Liu, 1987).

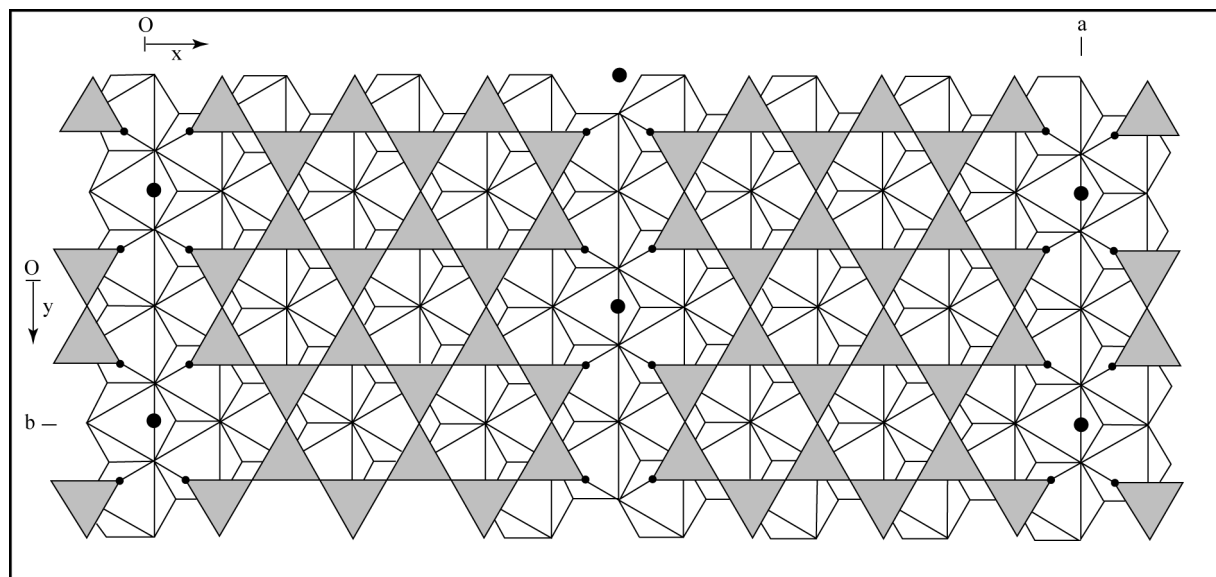


**Figure I.23. :** Micrographie en MET d'une serpentine polygonale régulière à 30 secteurs montrant 10 secteurs (flèches, répartis tous les trois secteurs) qui présentent une structure plus sensible aux dégâts d'irradiation. Cette micrographie montre bien la continuité mais la non

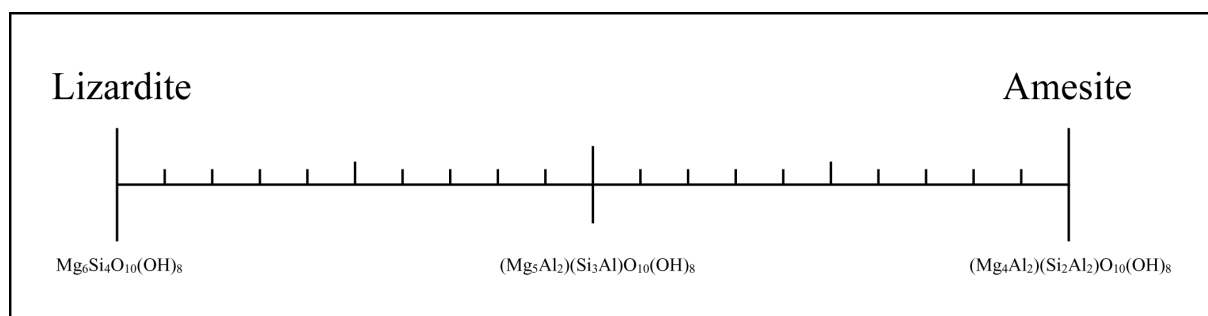
### I.2.4. Autres types de serpentines

#### Carlosturanite

La carlosturanite correspond à la variété de serpentine découverte le plus récemment (Compagnoni *et al.*, 1985). Elle a été reconnue sous un habitus fibreux. Cette variété structurale est riche en titane, manganèse et chrome. Elle présente une structure modulée, mais, à la différence de l'antigorite, il n'y a pas d'inversion de polarité du feuillet tétraédrique. Le feuillet octaédrique est quant à lui plat, continu et non modulé. Toutefois, la périodicité de la largeur des chaînes est quasiment analogue à celle de l'antigorite, produisant un cliché de diffraction similaire. Mellini & Zussman (1986) distinguent les clichés de diffraction de ces deux variétés structurales par une étude de la distribution des intensités. La



**Figure 1.24 :** Modèle de structure pour la carlosturanite. Les petits cercles noirs sont des anions hydroxyles et les grands cercles noirs sont des molécules d'eau (d'après Mellini *et al.*, 1985).



**Figure 1.25. :** Illustration d'une possible solution solide entre la lizardite et l'amesite (d'après Wicks & O'Hanley, 1988).

carlostanite est monoclinique, avec  $A = 36.7 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4 \text{ \AA}$  et  $c = 7.3 \text{ \AA}$ .  $A' = 36.7/2 = 18.4 \text{ \AA}$ ,  $a'' = 36.7/7 = 5.2 \text{ \AA}$ , ce qui donne des paramètres de maille cohérents avec ceux des serpentines. L'angle  $\beta$  a été mesuré à  $101^\circ$ . Le groupe d'espace est  $C2/m$ ,  $Cm$  ou  $C2$ . Dans cette variété, le feuillet octaédrique est préservé, mais présente des vacances tétraédriques ordonnées et des substitutions d'anions hydroxyles ou de molécules d'eau (figure I.24).

La carlosturanite est plus riche en eau et en magnésium que les autres variétés de serpentine. Par contre, elle est appauvrie en silicium (vacances dans le feuillet tétraédrique). La longueur d'onde de modulation pouvant être variable, comme c'est le cas pour l'antigorite, la carlosturanite peut aussi être décrite en terme de série polysomatique.

### Amesite

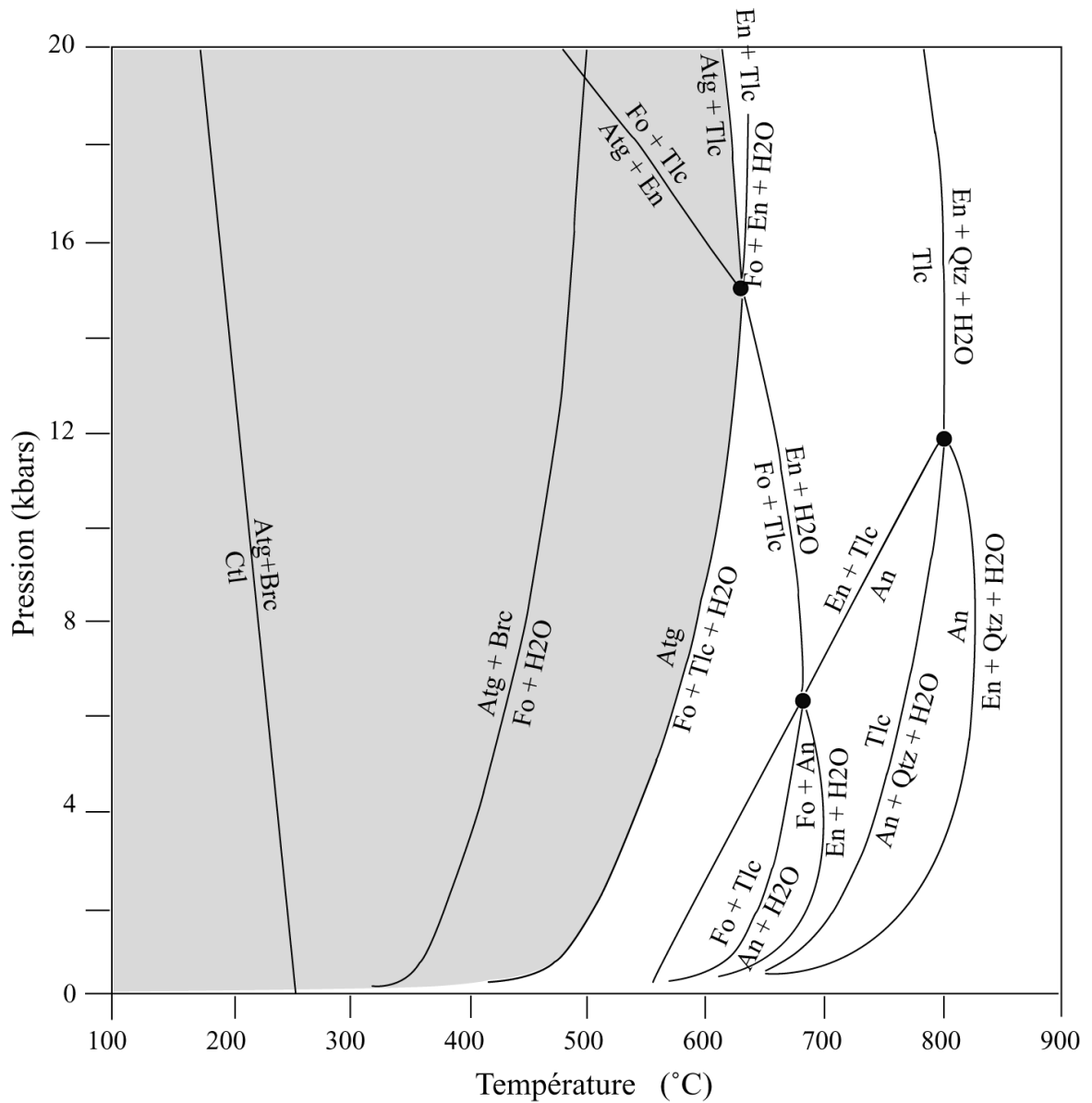
L'amésite correspond à une variété de serpentine dont la structure est similaire à celle de la lizardite, c'est à dire plane. Elle formerait avec la lizardite une solution solide qui varie avec le pourcentage d'aluminium contenue dans la structure (figure I.25). Notons que l'amésite est aussi utilisé en thermodynamique en tant que pole alumineux des chlorites. Toutefois, cristallographiquement, il s'agit véritablement d'une variété de serpentine.

### Autres

Les six variétés décrites ci-dessus correspondent à l'ensemble des structures connues dans le groupe des serpentines. D'autres variétés existent et ont été répertoriées par Wicks (1979), et correspondent en fait à des analogues substitués des autres variétés. Ainsi, la nepouite est l'analogue nickélique de la lizardite, et la pecoraite celle du chrysotile. Certaines variétés, comme l'antigorite par exemple, n'ont pas d'analogue connu.

## I.3. Stabilité des serpentines

Après avoir présenté dans les pages précédentes les caractéristiques structurales des différentes variétés de serpentines, nous allons nous attacher à définir leurs champs de stabilité, du moins en ce qui concerne les variétés principales. En effet, dans la nature et selon le contexte géologique, certaines variétés vont apparaître alors que d'autres vont être absentes. Ainsi, les serpentinites de bas degré telles que les serpentinites océaniques sont principalement constituées de lizardite associée avec du chrysotile (Aumento, 1970 ;

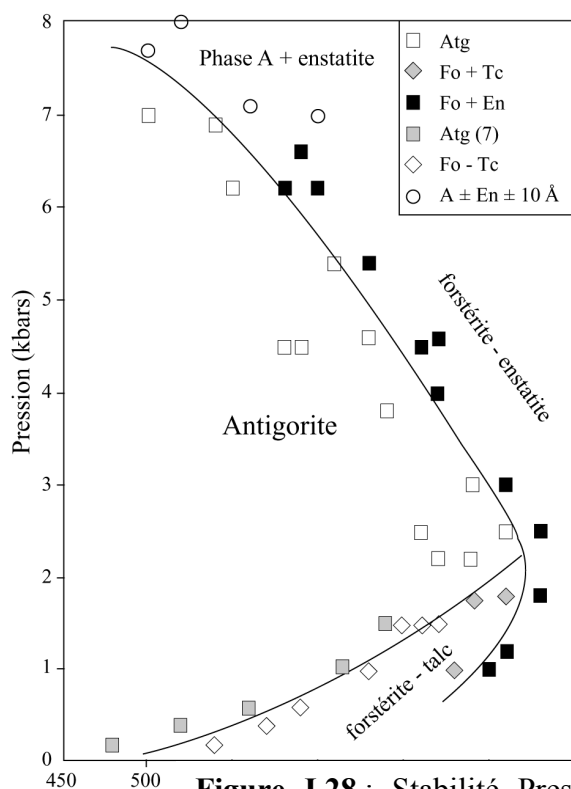


**Figure I.26** : Relations pression - température entre le chrysotile (Ctl), l'antigorite (Atg), la brucite (Brc), le talc (Tlc), enstatite (En), anthophyllite (An), quartz (Qz) et H<sub>2</sub>O dans le système MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH) (d'après Berman *et al.*, 1986). La zone grisée souligne le champ de stabilité des serpentines dans cette gamme P-T

Aumento & Loubat, 1971; Prichard, 1979) tandis que les serpentinites provenant de terrains de haut degré métamorphique présentent essentiellement des antigorites (*e.g.* Scambelluri *et al.*, 1995; Trommsdorff *et al.*, 1998; Hermann *et al.*, 2000 ; Guillot *et al.*, 2001). De nombreux travaux ont été dédiés à l'étude de la stabilité des différentes variétés, notamment en pétrologie expérimentale. Toutefois, les champs de stabilité ne sont pas encore à ce jour clairement établis.

Parmi les premiers travaux expérimentaux menés sur la stabilité des minéraux serpentiniteux s'inscrit l'étude de Bowen & Tuttle (1949). Les auteurs ont discriminé le champ de stabilité du chrysotile de celui de l'antigorite. Toutefois, la lizardite n'apparaît pas et les renversements de réactions permettant un encadrement fiable n'ont pas été réalisés. Plus tard, Evans *et al.* (1976) ont mené une étude plus complète, alliant des considérations chimiques, des arguments de terrain ainsi que toute une série d'expériences qui ont conduit à l'élaboration d'un diagramme de phase plus complet. Une nouvelle fois, la lizardite n'est pas intégrée dans le diagramme. L'argument invoqué pour expliquer cette absence précise que l'apparition de la lizardite va plus être contrôlée par la nature du minéral précurseur ou par la présence d'éléments chimiques tels que l'aluminium que par les conditions pression-température. Plus récemment, des données thermodynamiques (d'après Berman, 1986 ; 1988) ont permis d'établir un diagramme de phase pour les serpentines dans le système MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH) (fig. I.26). Un des résultats majeurs de tous ces travaux montrent que la transition chrysotile-antigorite est principalement thermodépendante. L'antigorite est la variété structurale de haute température, et le chrysotile celle de basse température. D'après ce diagramme, la pression ne semble pas jouer un rôle important dans l'apparition de ces deux variétés structurales de serpentine.

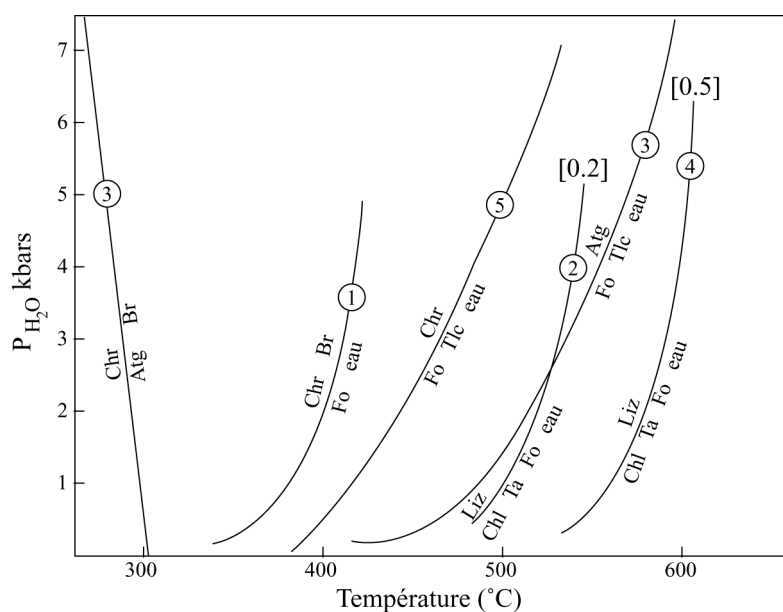
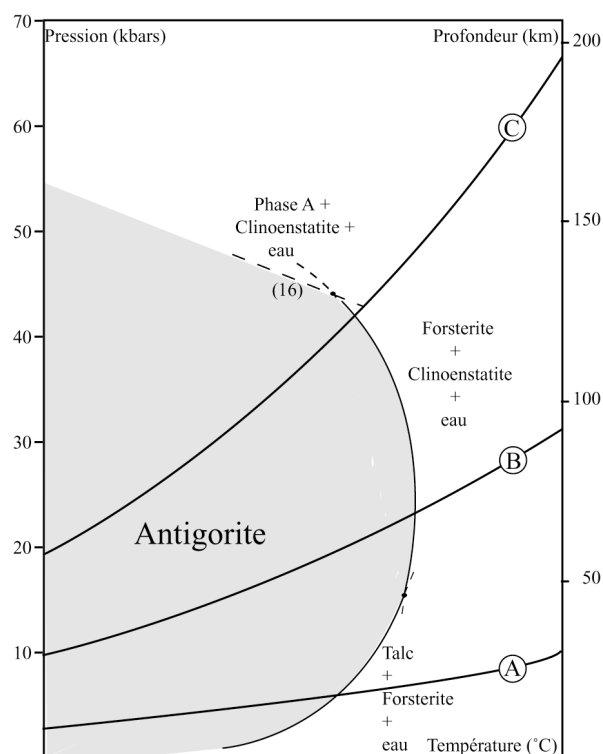
Les premiers travaux expérimentaux sur la stabilité des serpentines à haute pression ont été effectués par Ulmer & Trommsdorff (1995). Les auteurs ont travaillé à partir de serpentinites à antigorite. D'après ces expériences, l'antigorite reste stable jusqu'à 70 kbars à 500°C (Fig. I.27). Parallèlement, Bose & Ganguly (1995) ont calculé sur la base des données thermodynamiques de Berman (1988) une stabilité de l'antigorite atteignant les 90 kbars pour une température similaire. Cette incohérence entre les deux études pourrait s'expliquer par une différence de chimie. En effet, Ulmer & Trommsdorff (1995) ont travaillé sur des antigorites naturelles légèrement substituées en Al et Fe tandis que Bose & Ganguly (1995) ont considéré le système MSH. Les travaux de Wunder & Schreyer (1997) et Wunder *et al.*



**Figure 1.28 :** Stabilité Pression-Température de l'antigorite dans le système MSH déterminée par des expériences de renversement d'équilibre à partir d'antigorites synthétiques purement magnésiennes (Wunder & Schreyer, 1997). Les courbes notées A, B et C correspondent aux trajets PTt théoriques de la

**Figure I.27 :** Diagramme pression-température expérimental pour les réactions impliquant la déstabilisation de l'antigorite et de forstérite + talc. Les courbes sont schématiques et se rencontrent à un point invariant (2.1 GPa, 730°C). (Ulmer & Trommsdorff, 1995)

Atg=antigorite, Fo=forstérite,



**Figure I.29:** Diagramme Pression – Température illustrant les stabilités relatives du chrysotile, de la lizardite et de l’antigorite (Caruso & Chernosky, 1979). Les chiffres entourés se réfèrent à la source des données : (1) Johannes (1968), (2) Chernosky (1973a), Evans *et al.* (1976), (4) Caruso & Chernosky (1979), (5) Chernosky (1973b). Les chiffres entre parenthèses

(1997 ; 2001), par synthèse d'antigorites magnésiennes, ont établi une stabilité légèrement inférieure à 50 kbars pour 500°C (Fig. I.25). En plus des différences de conditions pic de

pression, les études expérimentales sont aussi en désaccord quand aux maxima de température de la déstabilisation de l'antigorite. On passe de 730° C pour une pression de 21 kbars (Ulmer & Trommsdorff, 1995) à 650°C pour 15 kbars (Wunder & Schreyer, 1997) (Fig. I.27 et I.28), soit une différence de plus de 100°C. Une telle variation est importante dans la mesure où la profondeur de déshydratation des serpentines aurait une forte influence sur leur éventuel rôle dans la genèse des magmas en zones de subduction (Scambelluri *et al.*, 1995 ; Guillot & Hattori, sous presse).

En dehors des différences de valeurs des conditions P et T limites, toutes ces études montrent une dépendance à la pression plus prononcée que dans le diagramme originel de Berman (fig. I.26). De plus, l'ensemble de ces études sont cohérentes avec les observations de terrain selon lesquelles les serpentinites de haut degré métamorphique sont essentiellement constituées d'antigorite. Les difficultés rencontrées pour synthétiser l'antigorite à basse pression sont un argument supplémentaires pour évoquer un rôle de la pression dans l'apparition des différentes variétés de serpentines. En effet, les seules synthèses d'antigorite réussies à partir d'un matériel de départ de composition stœchiométrique et reproductibles n'ont été réalisées que pour des pressions excédant les 5 kbars (Wunder *et al.*, 1997 ; 2001). Iishi & Saito (1973) ont reporté une synthèse réussie d'antigorite à basse pression (1.8 kbars pour 500°C), mais il faut noter que la composition de leur matériel de départ n'était pas stœchiométrique et cette tentative n'a pu être reproduite.

La stabilité relative du chrysotile et de la lizardite a aussi été étudiée, mais reste toujours très controversée. Parmi les problèmes majeurs dans la discrimination des domaines de stabilité de ces deux variétés, on retrouve i) l'absence de données thermodynamiques satisfaisante pour la lizardite, ii) le manque d'études expérimentales mettant en présence ces deux variétés. Pourtant, la lizardite et le chrysotile étant considérés comme deux polymorphes, leur apparition simultanée n'est pas concevable. O'Hanley & Wicks (1995) ont introduit dans leur diagramme de phase les trois variétés structurales en se basant principalement sur des observations de terrain et sur les travaux menés par Caruso & Chernosky (1979). D'après de nombreux auteurs, le chrysotile apparaît aux dépens de la lizardite aux alentours de 180°C sans dépendance à la pression. Cependant, Grauby *et al.* (1998a) ont montré par une étude expérimentale à partir de gel à composition de serpentine

que sous les mêmes compositions de pression (700 bars), de température (300°C) et de chimie (gel de composition  $3 \text{ MgO}, 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en excès) et en ne variant que la durée de l'expérience (de 2 h à 180 jours), les synthèses hydrothermales produisent du chrysotile, puis de la serpentine polygonale pour terminer avec de la lizardite. La cinétique est donc d'une importance cruciale en ce qui concerne la transition chrysotile-lizardite. Plus récemment encore, Grauby (com. pers.) a observé une stabilisation cinétiquement plus rapide de la lizardite à basse température. La lizardite semblerait donc être la variété de basse température parmi les serpentines.

La composition chimique est aussi un facteur dont il faut tenir compte lorsqu'on s'intéresse à la stabilité des serpentines. L'effet par exemple de l'aluminium sur la promotion des structures planes a été largement étudié (Mellini, 1982, Caruso & Chernosky, 1979 ; Grauby *et al.* 1998b). En effet, la stabilité thermique de la lizardite augmente considérablement avec le taux de substitution en aluminium (Fig. I.29). On voit d'ailleurs sur la figure que dès lors que le taux d'aluminium dépasse la valeur  $X = 0,2$ , la stabilité thermique de la lizardite dépasse celle de l'antigorite à basse pression. Pour un taux de substitution de  $X = 0,5$  [d'où la formule  $\text{Mg}_{5,5}\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ], la stabilité de la lizardite est supérieure à celle de l'antigorite jusqu'à environ 8 kbars. L'effet de l'aluminium sur la stabilité de l'antigorite a récemment été étudié par Bromiley & Pawley (2003). D'après les auteurs, l'aluminium augmente la stabilité en température et en pression. Le champ de stabilité proposé au terme de leur étude est intermédiaire entre celui de Ulmer & Trommsdorff (1995) et celui de Wunder *et al.* (2001). D'autres éléments tels que le fer par exemple peuvent aussi jouer un rôle sur la stabilité relative des différentes variétés de serpentines.

Il semble donc aujourd'hui acquis que l'antigorite est la variété structurale de serpentine stable à haute température, et ce sur une très large gamme de pression. La limite supérieure de pression est toutefois encore controversée. A basse température, le passage chrysotile  $\leftrightarrow$  lizardite n'est à l'heure actuelle pas clairement précisé, et il semble que de nombreux facteurs autres que la simple variation des conditions de pression et de température entrent en jeu dans les stabilités relatives de ces variétés structurales. Parmi ces facteurs, on peut envisager les variations des taux de substitution, la cinétique de réaction ou le rapport fluide/roche par exemple.



### I.4. Les serpentinites dans leur contexte géologique

Les serpentinites sont observées dans de nombreux types de contextes géologiques, et en particulier dans les contextes convergents où elles sont intimement associées à des roches métamorphiques de haute pression et basse température. Le plus souvent, les serpentinites sont issues de l'hydratation de roches ultrabasiques, telles que les péridotites. Il existe néanmoins des serpentinites dont l'origine est différente, sédimentaire par exemple, et que nous ne détaillerons pas dans cette section.

#### I.4.1. Les serpentinites en contexte divergent

Les serpentinites les plus communes en contexte divergent sont les serpentinites issues de l'hydratation des roches du manteau subocéanique lors de circulation de fluides hydrothermaux. Des études isotopiques, notamment sur les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène, menées sur des serpentinites directement prélevées en contexte océanique lors de missions ODP, ont montré que les fluides responsables de la serpentinisation consistent essentiellement en eau de mer associée à des éléments volatils issus de l'activité magmatique présente à l'axe (Wenner & Taylor, 1973 ; Sheppard, 1980 ; Sakai *et al.*, 1990 ; Früh-Green *et al.*, 1996 ; Decitre *et al.*, 2002). Les taux de serpentinisation dans ce type de contexte sont élevés, aussi bien au niveau des dorsales rapides, où ils sont compris entre 50 et 100% (Früh-Green *et al.*, 1996) qu'au niveau des dorsales lentes, où ils sont supérieurs à 65% (Decitre *et al.*, 2002). Ces estimations sont en désaccord avec les conclusions de Francis (1981) qui estimait que la serpentinisation des péridotites océaniques était un phénomène local, n'affectant que les roches exposées dans les zones de fractures. Les serpentinites océaniques sont caractérisées par des textures pseudomorphiques essentiellement constituées de lizardite et de chrysotile (Wicks & Whittaker, 1977 ; Agrinier *et al.*, 1988). On a reporté dans des serpentinites échantillonnées à l'axe proche des dorsales rapides des antigorites, qui ont été interprétées comme résultant d'une altération par des fluides de haute température (Früh-Green *et al.*, 1996). Cette variété structurale demeure néanmoins rare dans les serpentinites océaniques et n'a été reportée que dans les dorsales rapides.

Les serpentinites de la marge de Galice donnent aussi un exemple intéressant de serpentinisation océanique. Dans ce contexte particulier, le manteau sous continental s'est

retrouvé à l’affleurement par le jeu de failles pendant le rifting, c’est à dire avant la production de croûte océanique par magmatisme (Boillot *et al.*, 1989). Dans la zone où le manteau affleure, le magmatisme est ponctuel et limité. La serpentinitisation est essentiellement due à l’interaction de ce manteau avec de l’eau de mer.

Les ceintures de roches vertes contiennent des roches ultramafiques serpentinisées. A une échelle locale au moins, les ceintures de roches vertes correspondent à des bassins volcano-détritiques. Cependant, des signatures calco-alkalines enregistrées dans les laves indiquent un contexte de subduction. Dans les roches ultrabasiques de ces ceintures de roches vertes, la serpentinitisation est importante, particulièrement dans les coulées de komatiites et dans les sills. Des études sur les isotopes stables ont mis en évidence la participation d’eau de mer et/ou de fluides hydrothermaux à l’hydratation de ces roches. Les eaux météoriques peuvent aussi être des agents de serpentinitisation dans les zones de fractures (Kyser et Kerrich, 1991).

### **I.4.2. Les serpentinites en contexte convergent**

En contexte convergent, il existe aussi plusieurs exemples de manifestation de la serpentinitisation. Si l’on considère les zones de subduction, deux types de serpentinites peuvent être distinguées :

- tout d’abord, des masses importantes de péridotites serpentinisées pendant les stades océaniques sont enfouies lors de la subduction. Ce processus présente un intérêt majeur dans le recyclage de l’eau dans le manteau. En effet, sous les conditions physiques de la subduction, les serpentines, et particulièrement l’antigorite, vont pouvoir transporter l’eau structurale qu’elles renferment jusqu’à des profondeurs importantes dans le manteau (Scambelluri *et al.*, 1995 ; Ulmer & Trommsdorff, 1995 ; Wunder & Schreyer, 1997 ; Scambelluri *et al.*, 2001). La déstabilisation de l’antigorite libère alors des fluides aqueux dans le manteau, qui d’après des études récentes sont considérés comme un moteur possible de la fusion partielle au dessous des fronts volcaniques (Scambelluri *et al.*, 1995 ; Hattori & Guillot, sous presse). Cette libération de fluides aqueux, à la fois issue de la déstabilisation des serpentines mais aussi des autres minéraux hydratés de la lithosphère océanique en subduction, se manifeste aussi par l’apparition de collines (*seamount*) entièrement constituées de serpentinites en domaine d’avant arc. Ces collines se situent généralement à 50-120

kilomètres de la fosse (Fryer & Fryer, 1987 ; Fryer *et al.*, 1999). Les plus remarquables, comme dans l'arc des Mariannes, sont effectivement interprétées comme des diapirs constitués de serpentines issus de la déshydratation de la lithosphère océanique.

- un second groupe de serpentinites résultent de l'hydratation du coin de manteau au dessus du plan de subduction par les fluides aqueux issus des réactions de déstabilisation de l'ensemble des matériaux océaniques hydratés (Peacock, 1991 ; 1993 ; Poli & Schmidt, 1995 ; Liou *et al.*, 1998 ). C'est le cas par exemple d'une partie des serpentinites himalayennes (Guillot *et al.*, 2000 ; 2001). Des études géophysiques montrent effectivement que le coin de manteau à l'aplomb du plan de Benioff est caractérisé des anomalies des vitesses sismiques (ralentissement). Ces perturbations de propagation des ondes sont interprétées par la présence d'un manteau serpentinisé (Bostock *et al.*, 2002 ; Brocher *et al.*, 2003). Il semble donc que d'importantes quantités de serpentinites existent dans les zones de subductions actuelles.

Ces serpentinites, d'origine océanique ou issues du coin de manteau, sont observées à l'affleurement en contexte de convergence. Les ophiolites correspondent à des portions préservées de lithosphère océanique (Allègre *et al.*, 1973 ; Coleman, 1977). Les ophiolites bien préservées sont fréquentes dans les chaînes de montagne et montrent souvent des péridotites serpentinisées. Dans les Alpes occidentales par exemple, l'ophiolite du Chenaillet a préservé ses textures océaniques car elle a été préservée du métamorphisme alpin. Les serpentinites présentent des textures pseudomorphiques semblables à celles observées dans les serpentinites océaniques. Des analyses isotopiques de l'O et de l'H ont démontré l'origine océanique des fluides entraînant la serpentinitisation (Coulton and Harper, 1992), ce qui traduit l'origine marine de la serpentinitisation. L'obduction peut aussi être accompagnée d'un épisode de serpentinitisation. En effet, lorsque la croûte est obductée, il y a réchauffement et déshydratation du matériel sous-jacent. Les fluides remontent alors vers la surface en hydratant les péridotites et la croûte océanique sus-jacente (e.g., Williams & Smith, 1973). Des analyses des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène ont aussi montré au sein des serpentinites dans les ophiolites une signature caractéristique des eaux météoriques avec un appauvrissement en deutérium (Barnes & O'Neil, 1969 ; Wenner & Taylor, 1973 ; Sheppard, 1980 ; Agrinier, 1988). Cependant, la signature de type eau météorique peut être expliquée par échange des isotopes de l'hydrogène entre les serpentines et les eaux météoriques après la mise en place de l'ophiolite (Agrinier *et al.*, 1988). Outre les serpentinites à l'affleurement dans les complexes ophiolitiques préservés, les serpentinites observées dans les zones de

convergence peuvent avoir subi des conditions de pression et température élevées ainsi que des épisodes de déformation. Ces serpentinites déformées et/ou métamorphisées observées à l’affleurement peuvent correspondre aux deux types de serpentinites décrites ci dessus. Des méthodes récentes permettent à l’heure actuelle de préciser de façon fiable l’origine des serpentinites lorsque le mode d’affleurement ne permet pas de déterminer clairement leur origine (concentrations en éléments du groupe des platinoides par exemple).

Les serpentinites observées dans les paléocomplexes de subduction sont généralement associées de façon intime avec des roches de haute pression – basse température (HP-BT) (dans les Alpes, décrit par Blake *et al.*, 1995 ; Hermann *et al.*, 2000 ; Schwartz *et al.*, 2000 ; en Himalaya, Guillot *et al.*, 2000; 2001). Or, un des problèmes majeurs posés actuellement en contexte de subduction concerne les mécanismes d’exhumation de ces roches de HP-BT métamorphisées au cours de l’enfouissement de la lithosphère océanique. L’association des serpentinites avec ces roches ainsi que les caractères rhéologiques des serpentinites ont motivé des études qui ont mis en évidence le rôle majeur de ces roches pour l’exhumation de ces roches de HP-BT (Scambelluri *et al.*, 1995 ; Hermann *et al.*, 2000 ; Guillot *et al.*, 2000 ; 2001 ; Schwartz *et al.*, 2001). En effet, alors que les métasédiments hydratés permettaient d’expliquer l’exhumation des roches basiques métamorphisées en schistes bleus, ils n’autorisaient pas l’exhumation d’éclogites (Scambelluri *et al.*, 1995 ; Guillot *et al.*, 2000 ; Schwartz *et al.*, 2001). Il est donc important de s’intéresser au comportement des serpentinites sous les conditions physiques de la subduction pour vérifier de telles hypothèses.

### II.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, des travaux récents confèrent aux serpentinites un rôle important dans le recyclage de l'eau dans le manteau (Ulmer & Trommsdorff, 1995; Scambelluri *et al.*, 1995; Wunder & Schreyer, 1997 ; Iwamori, 1998 ; Schmidt & Poli, 1998) et dans l'exhumation des roches HP-BT (Hermann *et al.*, 2000 ; Guillot *et al.*, 2000 ; 2001 ; Schwartz *et al.*, 2001). Ces deux processus se produisent en zones de subduction, c'est à dire sous un climax métamorphique de haute pression – basse température. Dans un tel environnement, l'antigorite est la variété structurale stable (cf. chap. I.3). Or, le comportement des serpentines sous de telles conditions est mal connu. Il existe quelques études portant sur les propriétés physiques des serpentinites (Tiburczy *et al.*, 1991 ; Christensen, 1996), mais aucune à ma connaissance dans les domaines de pression et température du métamorphisme en contexte de subduction. Pourtant, c'est sur la base de ces études que sont interprétées les données géophysiques qui permettent de déterminer et de quantifier la présence des serpentinites dans les zones de subduction actuelles (Zandt, 2002 ; Bostock *et al.*, 2002 ; Kamimura, 2002 ; Bocher *et al.*, 2003). De plus, toutes ces études portent sur le comportement des serpentinites en général, sans qu'on tienne compte de la variété structurale présente. Or, nous ne savons pas dans quelle mesure la structure influence le comportement des serpentines. Quelques études considérant le comportement des serpentines en fonction de la pression existent (Mellini & Zanazzi, 1987 ; Velde & Martinez, 1981), mais les gammes de pression étudiées n'excèdent pas les 10 kbars, soit des conditions inférieures à celles rencontrées en contexte convergent. De plus, l'antigorite n'a pas été étudiée.

Ce chapitre propose un travail portant sur le comportement des quatre principales variétés de serpentines (lizardite, antigorite, chrysotile, et serpentine polygonale) en fonction de la pression à température ambiante, en utilisant la spectroscopie Raman comme méthode d'investigation. Cette étude a pour but de déterminer si ces minéraux sont ou non compressibles, et si des transitions de phase peuvent apparaître entre la pression ambiante et 10 GPa. Les résultats obtenus permettent de dégager quelques pistes pour interpréter les variations des vitesses sismiques dans les domaines actuels de subduction, dans la mesure où ce sont ces anomalies sismiques qui permettent de quantifier le taux de serpentinitisation du manteau. Une deuxième partie permettra de déterminer le comportement de chaque variété de

serpentine, cela pour tenter d'expliquer par exemple les éventuelles raisons cristallographiques pour lesquelles l'antigorite est la variété la plus stable à haute pression. Enfin, ce type d'étude à haute pression permet aussi de tester le type de liaison entre les feuillets des phyllosilicates (e.g., Duffy *et al.*, 1995). En effet, les liaisons hydrogène, qui dans le cas des serpentines sont supposées lier les feuillets entre eux, sont caractérisées par un renforcement sous pression, marqué par un déplacement négatif des bandes dans la gamme d'élongation des O-H. Cette étude devrait donc aider à mieux cerner le type de liaison présent dans ces minéraux et par là même, de vérifier l'assignement aujourd'hui proposé.

Les expériences ont été menées au laboratoire des Sciences de la Terre à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon. Céline Lemaire a fourni les spectres de la lizardite et du chrysotile. Un article, intitulé "High-pressure behavior of serpentine minerals: A Raman Spectroscopic study", soumis au journal *Physics and Chemistry of Minerals*, est actuellement en cours de révision. Le lecteur pourra trouver en annexe II une version en anglais de cet article. Ici, ce travail est présenté en français pour plus de lisibilité et a été complété par des observations supplémentaires.

## II.2. Protocole expérimental

### II.2.1. Caractérisation des échantillons

Cette étude a été effectuée sur des échantillons bien caractérisés des quatre principales variétés de serpentines. Nous pouvons noter que les échantillons ne sont pas purs à 100%, dans la mesure où l'apparition simultanée de plusieurs variétés structurales de serpentine est très fréquemment observée (Cressey, 1979, Veblen & Buseck, 1979 ; Viti & Mellini, 1997). Néanmoins, les échantillons retenus pour cette étude ont une pureté qui avoisine les 95%, ce qui permet de réaliser des analyses fiables. Les analyses chimiques ainsi que les formules structurales associées sont portées dans le tableau II.1. Ces échantillons ont une composition proche de celle du pôle pur  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{O-H})_4$ , avec seulement de faibles substitutions d'aluminium et de fer, principalement.

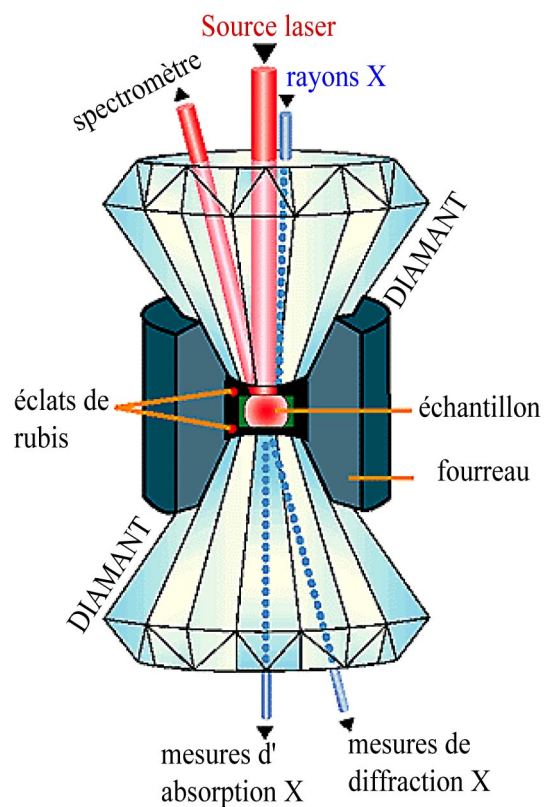
L'échantillon de lizardite provient de *Monte-Fico* (Ile d'Elbe). La structure et la chimie de ce matériel ont déjà été largement étudiées (Mellini and Viti, 1994; Fuchs *et al.*, 1998). L'échantillon est un agrégat polycristallin dans lequel les cristaux de lizardite se

présentent sous la forme de prismes trigonaux, dont les dimensions sont de l'ordre de  $0.3 \times 0.3 \times 0.7$  mm. Les cristaux de lizardite sont des polytypes de type  $1T$  (cf. chap. I.2.1.2). Ce polytype est le plus proche de la structure idéale de serpentine plane, car il ne présente que de faibles distorsions de la couche tétraédrique. Sa structure présente une symétrie trigonale et a été raffinée dans le groupe d'espace  $P31m$  (Mellini & Viti, 1994). La formule structurale (Table I.1) souligne que la lizardite est plus substituée en fer et en aluminium que le chrysotile ou que les serpentines polygonales, ce qui est en accord avec les résultats des investigations chimiques menées par Whittaker & Wicks (1970). Cependant, elle contient moins d'aluminium que l'antigorite. Bien que l'étude en microscopie électronique en transmission (MET) ait révélé une proportion mineure de chrysotile (5 %), la lizardite est la variété structurale dominante dans l'échantillon (Viti and Mellini, 1997).

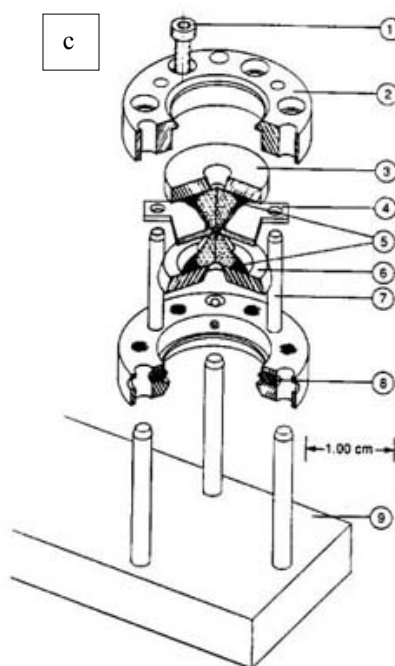
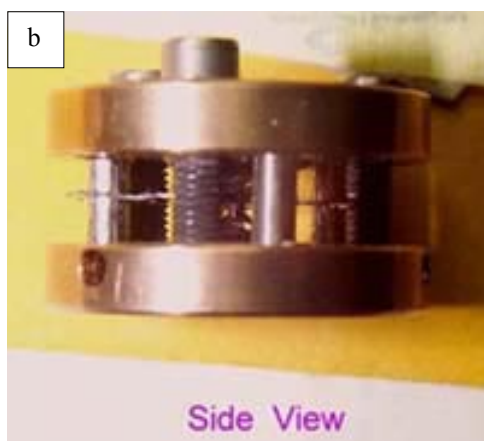
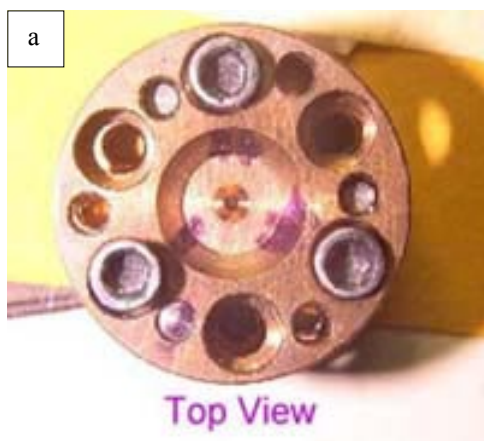
	Lizardite <sup>1</sup>	Chrysotile <sup>2</sup>	Polygonal serpentine <sup>3</sup>	Antigorite <sup>3</sup>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	39.60	43.50	43.20	41.65
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.90	0.60	0.80	3.45
<b>FeO</b>	3.84	2.60	2.30	4.15
<b>MgO</b>	38.00	38.80	40.60	37.37
<b>Total</b>	84.34	85.50	86.9	86.66
<b>Si</b>	1.92	2.06	2.01	1.96
<b>Al</b>	0.17	0.03	0.04	0.19
<b>Fe</b>	0.16	0.10	0.09	0.16
<b>Mg</b>	2.75	2.73	2.82	2.62
<b>Total</b>	4.99	4.93	4.97	4.94

**Tableau II.1** : Analyses microsonde des échantillons de serpentine, et formule structurale associée. <sup>1</sup> d'après Mellini and Viti (1994), <sup>2</sup> d'après Fuchs et al. (1998), <sup>3</sup> cette étude.

L'échantillon d'antigorite provient du massif de l'Escambray (Cuba Central). Il se présente sous la forme d'un agrégat polycristallin au sein duquel les lattes d'antigorite peuvent atteindre plusieurs dixièmes de millimètre. L'antigorite est considérée comme étant monoclinique (e.g., Wicks & O'Hanley, 1988 ; Capitani & Mellini, sous presse). Raffinée dans le groupe d'espace  $Pm$ , l'antigorite est caractérisée par une structure modulée avec une



**Figure II.1 :** Schéma de la cellule à enclume en diamants. L'échantillon est confiné dans un trou circulaire au centre d'un joint métallique disposé entre les deux diamants. Les propriétés du matériau sont étudiées à l'aide de différentes radiations transmises au travers du diamant. Les éclats de rubis servent à mesurer la pression (site ENS).



**Figure II.2.** Cellule enclume diamant assemblée vue de dessus (a) et de côté (b). Un schéma explicatif de l'assemblage est présenté en c.



inversion des feuillets toutes les demi longueurs d'onde (cf. chap. I.2.2). Dans le cas des antigorites de Cuba, la MET a montré que les cristaux sont principalement des polytypes à une couche, avec une superpériodicité constante aux alentours de 35 Å. Les séquences d'empilement sont aussi très régulières, et peu de défauts (fautes d'empilement, dislocation de modulation ou maillage) sont observés (Auzende *et al.*, 2002, échantillon Cu 65). Les observations en MET ont aussi montré que cet échantillon contient essentiellement de l'antigorite, associée avec une proportion faible de chrysotile (moins de 5 %). Les analyses chimiques réalisées sur des cristaux d'antigorite ont montré que cette variété présente des taux de substitution en fer et en aluminium atteignant 4.2 et 3.5 pds%, respectivement. La proportion d'aluminium dans l'antigorite est donc ici supérieure à celle dans la lizardite (cf. tableau II.1).

Les variétés fibreuses, chrysotile et serpentine polygonale, montrent des taux de substitution similaires, avec peu de fer (< 3%) et d'aluminium (< 1%) intégré dans leur structure. L'échantillon de chrysotile provient des mines d'asbeste de Thetford (Québec). Il se présente sous la forme d'une serpentinite sombre et compacte associée avec des veines fibreuses blanches. Les fibres utilisées pour cette étude ont été précédemment identifiées par diffraction des rayons X (Lemaire, 2000). Elles correspondent au polytype monoclinique (clinochrysotile). Leur diamètre n'excède pas les 100 nm. L'échantillon de serpentine polygonale vient des mines de Jeffrey (Québec). Les observations en MET ont révélé un mélange de serpentines polygonales, dont le diamètre peut excéder 200 nm, avec quelques rares fibres de chrysotile (Baronnet & Belluso, 2002).

### II.2.2. Montage expérimental

Les principes généraux de la spectroscopie Raman sont illustrés dans l'annexe I. Dans cette section ne seront présentés que le montage expérimental de haute pression et le mode d'acquisition utilisé pour cette étude.

Les expériences à haute pression ont été réalisées dans une cellule à enclumes de diamant (CED) de type Mao-Bell, équipée de diamants de basse fluorescence avec des plateaux de 600 µm (Fig. II.1 et II.2.). L'intérêt de ce type de cellule réside dans la transparence du diamant sur une large bande de fréquence, de l'infrarouge aux rayons X et gamma permet de mesurer *in-situ* les propriétés des matériaux à haute pression. Dans cette

CED est placée une chambre de pression qui correspond à un joint en acier pur préindented à une épaisseur de l'ordre de 80  $\mu\text{m}$  et percé d'un trou de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre par thermo-ionisation. L'échantillon, coupé avec une lame de rasoir pour atteindre une épaisseur d'environ 30  $\mu\text{m}$ , est placé dans cette chambre de pression. A côté de l'échantillon sont placés de petits éclats de rubis grâce auxquels la pression pourra être mesurée. En effet, les déplacements de la ligne de fluorescence  $R_1$  du rubis ont été calibrés en fonction de la pression par Mao *et al.* (1978). La position de cette ligne, acquise à chaque montée puis descente en pression au cours des expériences, permet d'avoir une estimation précise de la pression pour chaque étape. Avant de refermer la cellule, la chambre est remplie par un milieu transmetteur de pression. En effet, pour conserver des conditions hydrostatiques jusqu'à 10 GPa (pression d'étude maximale) et à température ambiante, nous avons utilisé un milieu transmetteur de pression constitué d'un mélange de méthanol-éthanol-eau dans des proportions de 16:3:1.

Les spectres Raman ont été enregistrés selon une géométrie de rétrodiffusion grâce à un spectromètre Raman de type Dilor XY (cf. Annexe I) équipé de grilles holographiques de 1800 gr/mm et d'un détecteur EGG<sup>®</sup> CCD refroidi à l'azote liquide. Le laser correspond à une ligne d'émission de l'argon dont la longueur d'onde est égale à 514.5 nm. Le faisceau du laser est focalisé en une tache d'environ 2  $\mu\text{m}$  sur l'échantillon grâce à un microscope possédant un objectif de type Mitutoyo<sup>®</sup> Apoplan, dont le grandissement est 50x. Cet objectif récolte ensuite le signal Raman issu de l'échantillon. Le temps d'acquisition des spectres varie 120 to 600 s, avec une puissance du laser comprise entre 200 and 600 mW, selon l'intensité du signal observé lors de la préacquisition.

### II.2.3. Procédure de décomposition des spectres

Dans le domaine des basses fréquences, c'est à dire entre 200 et 800  $\text{cm}^{-1}$ , les spectres ont été simplement ajustés par des fonctions de type Voigt (convolutions d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne). Cette opération a permis d'obtenir les positions de pics en fonction de la pression, ainsi que leur largeur à mi-hauteur (LMH).

Le signal Raman étant plus complexe à interpréter dans la zone d'élongation des groupements O-H, les différentes contributions ont été décomposées en utilisant des fonctions de type Voigt. Les modèles de décomposition ont été réalisés à partir des spectres les plus

adaptés, c'est à dire comme nous le verrons par la suite, sur les spectres acquis à haute pression. En effet, les bandes Raman dans les spectres de haute pression sont mieux résolues en raison d'une plus grande séparation des pics. Sous conditions ambiantes, les bandes se superposent. Nous avons choisi le nombre de bandes minimum permettant de ajuster au mieux les spectres.

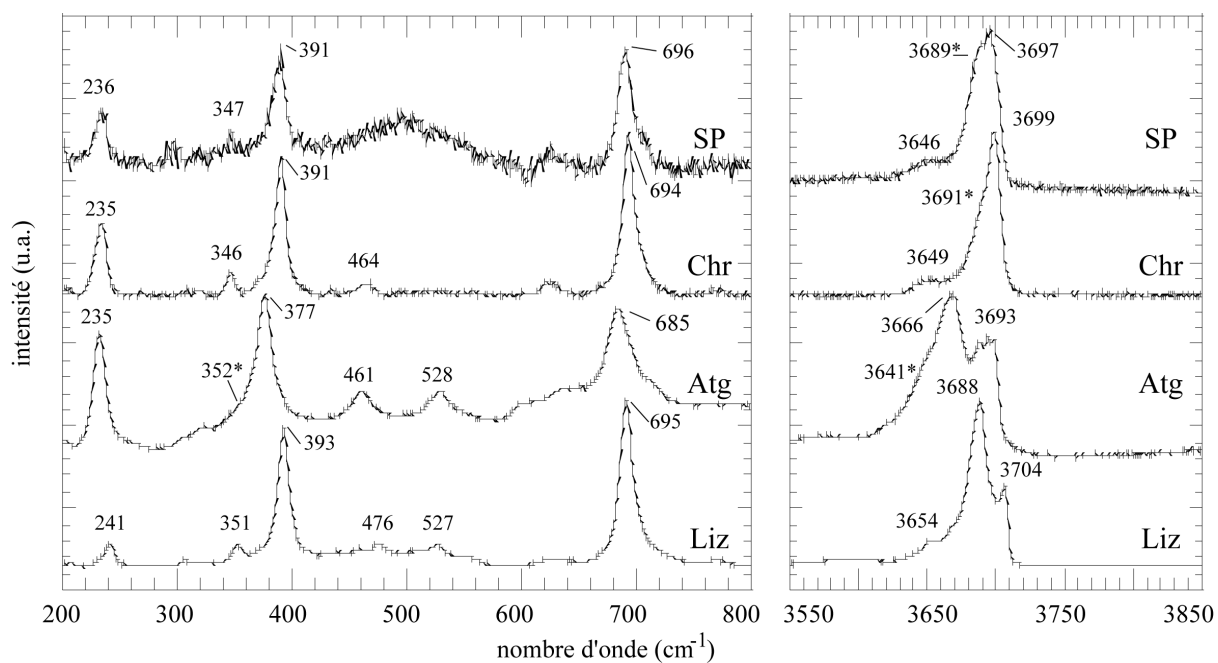
### II.3. Résultats

#### II.3.1. Les spectres des différentes variétés à pression et température ambiante

##### II.3.1.1. Caractérisation des spectres Raman de basse et haute fréquence

A pression et température ambiantes, les spectres Raman enregistrés au cours de ce travail pour la lizardite, l'antigorite et le chrysotile sont très bon accord avec ceux décrits par Lemaire (2000). L'échantillon de serpentine polygonale caractérisé par Lemaire (2000) correspond à celui étudié au cours de cette étude HP. Les signaux Raman observés dans le domaine spectral des basses fréquences ( $200 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondent aux modes de réseau, c'est à dire aux modes générés par les vibrations des liaisons Mg – O principalement avec de rares contributions des liaisons Si – O. Dans cette gamme de fréquences, les spectres Raman des quatre variétés de serpentines sont caractérisés par la présence de deux groupes de bandes intenses centrées aux environs de  $690 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  pour l'un et  $385 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  pour le second, ainsi que d'un pic isolé aux environs de  $236 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  (fig. II.3). S'ajoutent à ces bandes majeures des pics de plus faible intensité qui sont plus ou moins bien résolus et dont la position en terme de fréquence Raman varie selon la variété structurale. C'est le cas par exemple de la bande centrée à  $476 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre basse fréquence de la lizardite. On retrouve cette bande déplacée vers de plus basses fréquences dans les spectres de l'antigorite et du chrysotile. Ce pic n'est par contre plus résolu dans le spectre de la serpentine polygonale, mais on peut supposer qu'elle correspond à une contribution dans la large bande centrée aux environs de  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

Les quatre variétés structurales présentent des spectres Raman similaires à basses fréquences. Cette ressemblance est cohérente avec le fait que la structure de base des serpentines est un feuillet de type TO. On note cependant de légères différences permettant de discriminer dans cette gamme spectrale les différentes variétés structurales.



**Figure II.3 :** Spectres Raman des quatre variétés de serpentine à température et pression ambiante (Liz : lizardite, Atg : antigorite, Chr : chrysotile, SP : serpentine polygonale).

Ainsi, la lizardite se distingue par le déplacement vers les hautes fréquences et la faible intensité de sa bande à  $241\text{ cm}^{-1}$  relativement aux autres variétés. L'antigorite voit quant à elle la majorité de ses pics déplacés vers les basses fréquences comparativement au positionnement des bandes des autres variétés. De plus, l'ensemble de ses pics est caractérisé par une LMH plus importante. Le chrysotile et la serpentine polygonale, qui sont les deux variétés fibreuses, ont des spectres relativement similaires dans ce domaine de fréquence, avec toutefois l'apparition d'une large "bosse" dans le spectre de la serpentine polygonale, vraisemblablement due à un phénomène de fluorescence.

Dans le domaine des hautes fréquences, les bandes observées correspondent aux modes de vibrations en étirement des groupements O-H (e.g., Libowsky, 1999). Dans cette gamme de fréquence, les signaux Raman qui caractérisent chaque type de serpentine sont suffisamment différents pour permettre de discriminer de façon fiable les variétés structurales (Lemaire, 2000). C'est d'ailleurs par cette méthode que la minéralogie des serpentinites cubaines et alpines sera caractérisée à l'échelle de la lame mince (cf. chaps. suivants). D'un point de vue global, les spectres de haute fréquence sont caractérisés par deux groupes de bandes intenses auxquels s'ajoutent une bande de plus faible intensité située à plus basse fréquence ( $\sim 3650\text{ cm}^{-1}$ ). Dans le cas de l'antigorite, cette dernière bande correspond probablement à une contribution dans le large épaulement observé sur le spectre dans cette gamme de fréquence.

Les signaux Raman dans le domaine d'élongation des groupements hydroxyles sont superposés et les modes sont difficilement discernables à pression et température ambiante (fig. II.3). Toutefois, un certain nombre de remarques peuvent résulter de l'étude de ces spectres. La lizardite est caractérisée par deux pics intenses centrés à  $3688$  et  $3704\text{ cm}^{-1}$ . Le chrysotile possède un pic principal à  $3699\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement à  $3691\text{ cm}^{-1}$ . La serpentine polygonale montre un signal intermédiaire entre le chrysotile et la lizardite, avec un pic majeur à  $3697\text{ cm}^{-1}$  et un épaulement à  $3689\text{ cm}^{-1}$ . Ces trois variétés montrent aussi chacune un pic peu intense centré aux environs de  $3645\text{ cm}^{-1}$ . Le signal caractérisant l'antigorite peut aussi être décomposé en deux bandes majeures, positionnées à  $3666$  et  $3693\text{ cm}^{-1}$ . Un épaulement aux environs de  $3641\text{ cm}^{-1}$  peut être considéré comme la trace de la bande à basse fréquence observée pour les autres variétés structurales.

### II.3.1.2. Modélisation structurale des serpentines et comparaison aux résultats de spectroscopie Raman

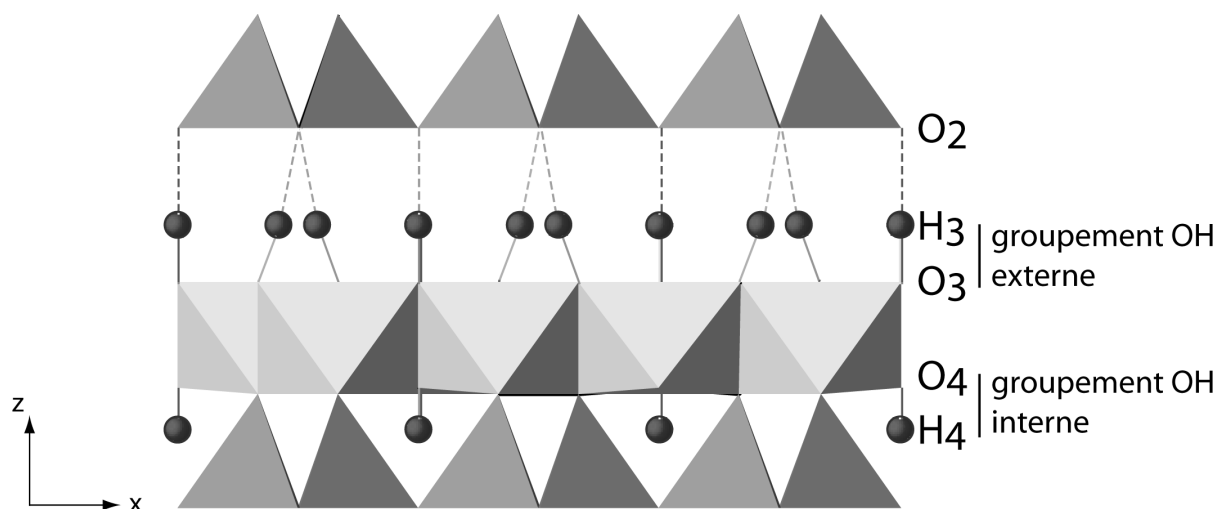
La spectroscopie Raman, en tant que spectroscopie vibrationnelle, permet de sonder les liaisons interatomiques (Annexe I). Elle autorise un accès à la force de liaison. Le lien fréquence – longueur de liaison n'est pas direct (Annexe I), mais peut tout de même permettre une interprétation de la structure. Ainsi, en première approximation, on considère que plus la liaison va générer un signal Raman à basse fréquence, plus cette liaison va être faible, et donc doit être longue. Cette approximation est cohérente avec la présence des modes de réseau, correspondant aux liaisons Si–O et Mg–O (1.63 (2) Å et 2.07 (6) Å respectivement pour la lizardite 1T, Mellini, 1982) dans la gamme des basses fréquences (200 – 1200 cm<sup>-1</sup>) alors que les modes d'élongation des liaisons des groupements hydroxyles (distance O–H d'environ 0.8 (1) Å, Mellini, 1982 ; Gregorkiewicz *et al.*, 1996) se situent à haute fréquence (3500 – 3800 cm<sup>-1</sup>). De plus, la LMH des pics est symptomatique de l'organisation de la structure. Un minéral présentant des pics étroits sera plus ordonné qu'un minéral montrant des pics plus larges. Beyssac *et al.* (2002a et b) ont d'ailleurs montré une diminution de la LMH associée à la mise en ordre microstructurale des matériaux carbonés. Dans le cas des serpentines, la bande à 393 cm<sup>-1</sup> de la lizardite présente une LMH proche de 7 cm<sup>-1</sup> alors que cette même bande, déplacée à 377 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de l'antigorite a une LMH de 20 cm<sup>-1</sup>. Le désordre structural de l'antigorite vis à vis de la lizardite semble donc confirmer ce marquage de l'organisation par la LMH. L'allure du spectre Raman peut donc bien, dans une certaine mesure, donner des informations sur la structure d'un minéral. Inversement, si l'on connaît la structure d'un minéral, on peut songer à expliquer le signal Raman de cette espèce (*e.g.*, Balan, 2002 pour la lizardite).

Les trois principales variétés de serpentines pour lesquelles des données structurales (raffinement ou autres) sont disponibles présentent des spectres Raman distincts (lizardite, chrysotile et antigorite). Les différences portent à la fois sur la position des bandes mais aussi sur l'intensité relative et sur la LMH des pics. Ces données structurales ont permis de préciser les longueurs de liaisons. Notons que les structures modélisées correspondent aux pôles magnésiens des trois variétés. Aucun compte n'a été tenu des éventuelles substitutions des cations tétraédriques ou octaédriques. Les défauts ne sont pas non plus intégrés dans les modèles. Or, nous pouvons d'ores et déjà noter que ces variations microstructurales peuvent modifier significativement l'allure du spectre Raman. Les longueurs des liaisons tétraédriques

(Si – O) et octaédriques (Mg – O) ont été étudiées afin d'être corrélées aux modes de réseau observés dans les spectres à basse fréquence. Dans les hautes fréquences apparaissent les modes de vibration en élongation des groupements hydroxyles. Or, à l'exception de la lizardite, nous ne disposons d'aucune information structurale précise sur la position des atomes d'hydrogène dans la structure des serpentines. En revanche, les modèles sont informatifs au sujet des distances  $O_2 - O_3$  (Fig. II.4) et il existe dans la littérature le report de travaux qui permettent de relier les modes de vibrations des O-H aux longueurs des liaisons O-H...O. Dans la mesure où les liaisons  $O_3-H_3...O_2$  ne sont pas droites (par exemple,  $163^\circ$  pour la lizardite 1T, Mellini, 1982 ; Benco & Smrock, 1998), elles ne seront pas égales aux distances interfoliaires données dans les modèles. Néanmoins, ces distances pourront être utilisées en première approximation pour discuter du signal Raman à haute fréquence.

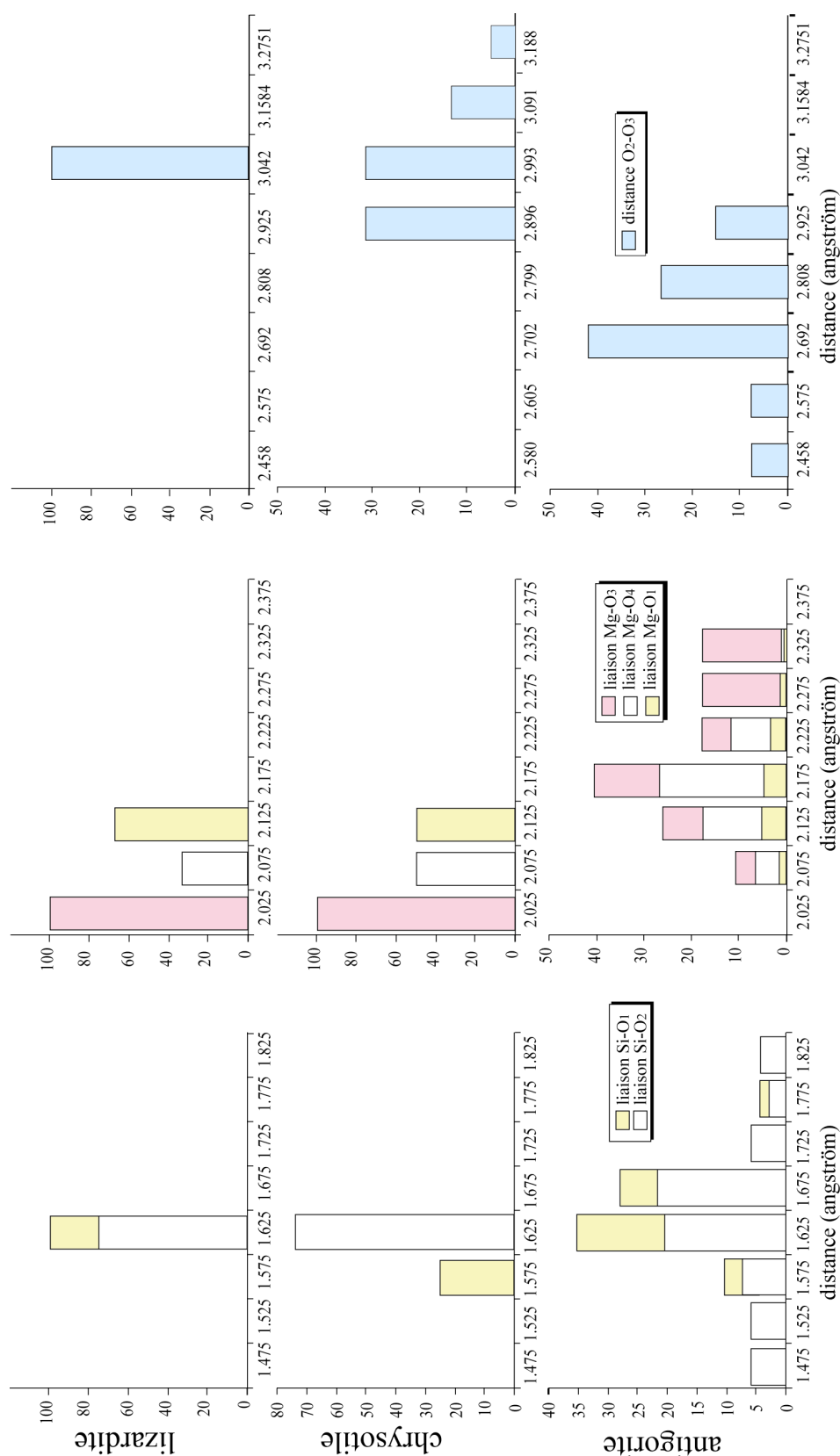
### II.3.1.2.1. Modèles structuraux et distribution des longueurs de liaison

La structure de la lizardite est la mieux connue (Fig. II.4). Cette étude a été menée sur le polytype 1T de cette variété car c'est celui qui se rapproche le plus de la structure idéale de cette famille de minéraux. Les longueurs de liaisons sont disponibles dans la publication de Mellini (1982) qui a réalisé un raffinement de structure de ce polytype



**Figure II.4.** Structure cristallographique de la lizardite 1T vue selon la direction [010] (d'après Mellini, 1982). O<sub>4</sub>-H<sub>4</sub> correspond aux groupements hydroxyles internes et O<sub>3</sub>-H<sub>3</sub> aux groupements hydroxyles externes.

Les données sont présentées sous forme d'histogrammes sur la figure II.5. Pour cette variété structurale, les longueurs de liaison présentent une dispersion faible. Les liaisons du silicium avec les oxygènes O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub> sont similaires, malgré une légère anisotropie (1.61



**Figure II.5.** Représentation sous forme d'histogrammes des longueurs d'onde de liaisons obtenues sur la base de modèles structuraux de serpentines (lizardite : Mellini, 1982 ; chrysotile, cette étude, antigorite : Uehara, 1998)



et 1.65 Å pour les liaisons apicales et équatoriales respectivement, Mellini, 1982 ; Gregorkiewitz *et al.*, 1996 ; Balan *et al.*, 2002). Cette faible distribution des longueurs de liaison dans la lizardite est symptomatique du faible taux de distorsion tétraédrique (Mellini, 1982 ; Mellini & Zanazzi, 1989, Viti & Mellini, 1994). La distribution un peu plus importante des liaisons Mg – O résulte de la légère distorsion des octaèdres observée par Mellini (1982). Enfin, la distance O<sub>2</sub> – O<sub>3</sub> est constante. Dans la mesure où la structure est plane, l'espacement interfoliaire n'a en effet aucune raison de varier.

Ne disposant d'aucun modèle de structure du chrysotile, les positions atomiques ont été calculées en imaginant une fibre de chrysotile dont les feuillets s'enroulent selon x. Une déformation cylindrique a été appliquée à un feuillet de lizardite (Devouard, com. pers.). Le rayon de courbure choisi, proche du rayon d'équilibre, est de 80 Å et la fibre neutre correspond au plan de jonction entre la couche tétraédrique et la couche octaédrique. Par fibre neutre, il est entendu le plan qui ne subit aucune déformation autre que la courbure, c'est à dire ni distorsion, ni étirement ou raccourcissement. Les positions atomiques du chrysotile sont ainsi obtenues relativement aux dimensions de la lizardite grâce aux équations suivantes :

$$y = 2 (R_c \times z) \sin (d/2R_c) \cos (d/2R_c)$$

$$\Delta z = 2 (R_c \times z) \sin^2 (d/2R_c)$$

avec R<sub>c</sub> le rayon de courbure et z la coordonnée atomique de la lizardite.

Dans l'ensemble, la distribution des longueurs de liaison est légèrement plus importante que celle observée sur les histogrammes de la lizardite. La courbure entraîne donc, comme on pouvait s'y attendre, une désorganisation de certaines liaisons dans la structure. Les longueurs de liaison présentées sur la figure II.5 suggèrent que les tétraèdres tendent à s'aplatir, car la liaison Si – O<sub>1</sub> est légèrement raccourcie (-0.05 Å). Les octaèdres sont par contre à peine plus distordus que dans le cas de la lizardite. Ainsi, malgré la courbure introduite dans la structure du chrysotile, ces deux variétés structurales semblent conserver des structures assez proches. En revanche, la courbure induit clairement une forte désorganisation des distances interfoliaires. En effet, alors que la lizardite montre des distances interfoliaires constantes à 3.04 Å, on note que les distances dans la structure du chrysotile varient de 2.89 à 3.19 Å. La déformation du feuillet par courbure semble par conséquent essentiellement ajustée au niveau de l'espace interfoliaire et, dans une moindre mesure, par déformation des tétraèdres. On note néanmoins que la gamme de longueur O<sub>2</sub> –

O<sub>3</sub> moyenne du chrysotile est proche de la distance mise en évidence dans la lizardite. Néanmoins, le choix de la fibre neutre est très importante, et un choix différent aurait certainement modifié la répartition des différentes distances. La distorsion des tétraèdres dans les structures présentant une courbure (antigorite) a récemment été montrée par Capitani & Mellini (sous presse).

Le modèle de structure de l'antigorite ne correspond pas à un raffinement de structure en trois dimensions. En effet, lorsque ce travail a été réalisé, le raffinement de structure de Capitani & Mellini (sous presse) n'était pas disponible. Toutefois, les données proposées par Uehara (com. pers. à A. Baronnet, 1998), issues d'un travail combinant une étude en DRX sur monocristal à une étude en microscopie électronique en transmission (imagerie + diffraction des électrons sur aire sélectionnée), restent valables dans la mesure où elles sont proches de celles dérivées du raffinement (modèle "alternating wave", paramètres de maille similaires, même modèle de renversement des couches). On constate sur les histogrammes de la figure II.5 que la distribution des distances est très importante, que ce soit au niveau des liaisons intrafoliaires mais aussi des distances interfoliaires. Les liaisons tétraédriques présentent des longueurs plus distribuées, ce qui est cohérent avec les conclusions de Capitani & Mellini (sous presse). Les auteurs évoquent des distorsions tétraédriques importantes dans la structure de l'antigorite, particulièrement au voisinage des inversions de polarité des couches. Mais malgré ces déviations, on constate que les maxima sont à peu près centrés sur la longueur de liaison Si-O de la lizardite. Par contre, les liaisons octaédriques sont en moyenne plus longues dans la structure de l'antigorite (+ 0.1 à + 0.2 Å en moyenne) et les distances interfoliaires sont plus courtes (- 0.2 Å en moyenne) que dans les structures des deux autres variétés. Si l'on considère les données présentées par Capitani & Mellini (sous presse), les valeurs issues du modèle de Uehara (1998) sont en bon accord avec les longueurs de liaison intrafoliaire présentées par Capitani & Mellini (sous presse). Par contre, en terme de distances O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> interfoliaires, Capitani & Mellini (sous presse) reportent des dimensions plus élevées, allant de 2.92 à 3.36 Å, alors que d'après le modèle de Uehara (1998), ces longueurs varient de 2.45 à 2.92 Å. Toutefois, les deux modèles sont en accord sur la distribution importante des distances interatomiques. Cette distribution est aussi plus importante dans la structure de l'antigorite que dans celle des deux autres variétés. Cette augmentation de la dispersion de longueur résulte directement de l'introduction d'une courbure dans la structure ainsi que de l'apparition des inversions de polarité. En effet, nous avons vu que la structure du chrysotile, où seule intervient la courbure, présente une

distribution des distances interatomiques plus faible. La distribution de ces longueurs dans la structure du chrysotile est bien intermédiaire entre celle de la lizardite et celle de l'antigorite.

### II.3.1.2.2. Comparaison longueur de liaison – signal Raman

Si l'on compare la distribution des longueurs de liaison avec l'allure des spectres Raman, une certaine cohérence est observée entre les longueurs obtenues d'après les modèles et le signal Raman. En effet, les spectres de la lizardite et du chrysotile sont similaires dans les basses fréquences et se différencient de celui de l'antigorite (Fig. I.3). Les similitudes spectrales entre ces deux variétés se manifestent d'une part en terme de fréquence de bandes et d'autre part, les bandes observées dans les spectres de la lizardite et du chrysotile sont caractérisées par des LMH moins importantes que celles des bandes de l'antigorite (Fig. II.3).

Si l'on considère la répartition des distances atomiques dans les serpentines (Fig. II.5), on note que la distribution des longueurs intrafoliaires (Mg-O et Si-O) dans le cas de la lizardite et du chrysotile sont proches. Or, les spectres Raman de basse fréquence sont similaires pour ces deux variétés et se distinguent aisément de celui de l'antigorite (Fig. II.3). L'antigorite présente dans l'ensemble des liaisons Mg-O plus longues ( $\sim + 0.15 \text{ \AA}$  en moyenne) que celles des deux autres variétés (Fig. III.5). En première approximation, cela signifie que ces distances de liaisons, qui sont plus longues, sont moins fortes. Or, son spectre Raman à basse fréquence est caractérisé par un léger décalage des bandes vers les basses fréquences ( $\sim -15 \text{ cm}^{-1}$ ) comparativement à ceux de la lizardite et du chrysotile (Fig. II.3), ce qui traduit effectivement une force de liaison moins élevée.

Dans le cas de la lizardite, la distance  $\text{O}_2\text{-O}_3$  est constante, à la différence des deux autres variétés de serpentine. En effet, le chrysotile et l'antigorite montrent une variation importante de cette longueur ( $3.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$  et  $2.6 \pm 0.3 \text{ \AA}$ , respectivement). De plus, les trois variétés présentent des distances interfoliaires différentes, puisque la lizardite montre une longueur constante à  $3.042 \text{ \AA}$ , le chrysotile une moyenne à  $2.99 \text{ \AA}$  et l'antigorite à  $2.73 \text{ \AA}$ . Remarquons cependant que les modèles de structures du chrysotile et de l'antigorite ne permettent d'appréhender qu'indirectement les liaisons  $\text{O}_3\text{-H}_3\text{...O}_2$  (l'angle n'est pas connu), et ne donnent aucune information sur les liaisons  $\text{O}_3\text{-H}_3$ . Il existe des relations permettant de corréler les longueurs de liaisons  $\text{O-H...O}$  aux distances  $\text{O-H}$ . De même, il est possible de corréler les fréquences de vibration dans la gamme spectrale d'élongation des  $\text{O-H}$  aux

distances O-H...O (Libowitzky, 1999). Interpréter ces distances reste délicat dans la mesure où les distances  $O_3 - O_2$  ne correspondent pas aux longueurs de liaison  $O_3-H_3....O_2$ . Toutefois, les distances interfoliaires aux environs de 3 Å sont cohérentes avec les fréquences de vibration des modes d'élongation des OH (Libowitzky, 1999). De plus, l'étalement du signal Raman haute fréquence de l'antigorite semble confirmer la variabilité des distances interfoliaires. Capitani & Mellini (sous presse) proposent que la variabilité des distance  $O_3 - O_2$  dans l'antigorite marque l'absence de liaisons hydrogène homogènes et continues. En considérant que la variabilité des distances interfoliaires implique une perte d'homogénéité des liaisons hydrogène, on peut supposer que le chrysotile ne présente pas non plus de liaisons hydrogène homogènes et continues. Cependant, dans le mesure où les longueurs ont été obtenues d'après un modèle calculé à partir d'un feuillet de lizardite déformé, cette hypothèse doit être étayée. Les études HP en spectroscopie Raman permettent de mettre en évidence ce type de liaison, comme nous le verrons dans la section suivante.

Les modèles de structure permettent donc de proposer des explications sur les variations observées dans les spectres Raman, particulièrement dans le domaines des basses fréquences. Ainsi, des variations de la largeur à mi-hauteur peuvent être expliquées par une distribution plus ou moins importante des longueurs de liaison dans les différentes structures. De même, cette étude suggère en première approximation que l'antigorite et le chrysotile, caractérisés par une variabilité importantes des distances  $O_2-O_3$  sont susceptibles de ne pas présenter de liaisons hydrogène homogènes et continues dans l'espace interfoliaire (Capitani & Mellini, sous presse). Cependant, dans la mesure où le lien structure – signal Raman n'est pas tout à fait clair, et où la structure cristallographique de deux des trois variétés de serpentines ne sont pas précisément connues, nous devons nous contenter pour l'instant d'explications et de comparaisons qualitatives. Des rapprochements plus fiables entre lizardite et antigorite pourront être réalisées dans un futur proche dans la mesure où un raffinement de structure en trois dimensions de l'antigorite vient d'être proposé (Capitani & Mellini, sous presse). Outre ce manque de précision sur les structures du chrysotile et de l'antigorite, d'autres facteurs n'ont pas été pris en compte. Comme nous l'avons noté au début de ce chapitre, les éventuelles substitutions chimiques et défauts microstructuraux peuvent générer des modifications du signal Raman pour une espèce cristalline (Balan *et al.*, 2002). Ces variations, très fréquentes dans les serpentines naturelles, n'ont pas été prises en compte dans ce travail.

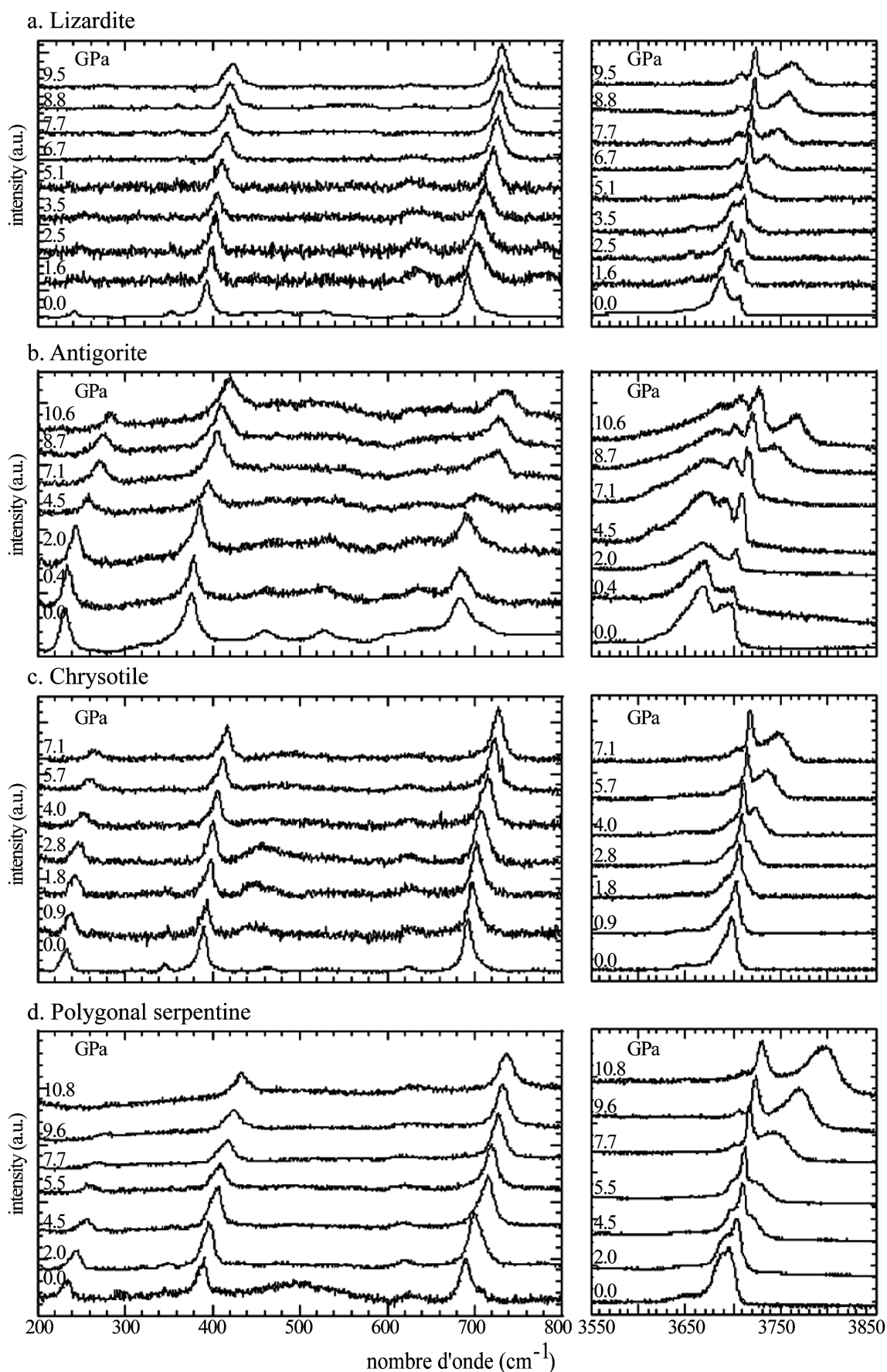
### II.3.2. Evolution des spectres Raman des serpentines en fonction de la pression

Les spectres Raman de la lizardite, de l'antigorite, du chrysotile et de la serpentine polygonale ont été enregistrés *in situ* pendant la compression jusqu'à des pressions pics de 9.5 GPa, 10.8 GPa, 7.1 GPa et 11.3 GPa, respectivement. Des spectres ont aussi été enregistrés pendant la phase de décompression. Une sélection parmi les spectres Raman collectés dans le domaine des basses ( $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ) et des hautes fréquences ( $3550\text{-}3850\text{ cm}^{-1}$ ) à des pressions variées est présentée dans la figure II.6. Les spectres à conditions ambiantes ont été à nouveau reportés à titre informatif, et ils ont aussi été traités.

La gamme de pression étudiée couvre le champ de stabilité de l'antigorite (Ulmer & Trommsdorff, 1995). Seul le chrysotile n'a pu être étudié à des pressions supérieures à 7.1 GPa. En effet, à 8.0 GPa, il est devenu impossible d'observer l'échantillon dans la CED et donc de focaliser le faisceau du laser dessus. Ce phénomène suggère que le chrysotile et le milieu transmetteur de pression ont atteint le même indice de réfraction. Lors de la décompression, l'échantillon de chrysotile est devenu à nouveau observable, et aucun changement n'a été enregistré sur le spectre (Lemaire, 2000).

Durant la compression, toutes les bandes Raman se déplacent vers des fréquences plus élevées. Si l'on considère le spectre de l'antigorite par exemple, les déplacements sont similaires pour l'ensemble des pics dans le domaine des basses fréquences. Par contre, le comportement des différentes bandes est contrasté dans la gamme des hautes fréquences (Fig. II.6). Le pic Raman à  $3699\text{ cm}^{-1}$  à pression ambiante est déplacé à  $3730\text{ cm}^{-1}$  à 10.6 GPa, alors que la bande centrée à  $3665\text{ cm}^{-1}$  aux conditions ambiantes est positionnée à  $3770\text{ cm}^{-1}$  à la même pression. Ces caractéristiques, c'est à dire un comportement constant dans les basses fréquences et des taux de déplacement contrastés dans le domaine d'élongation des O-H, sont partagés par les quatre variétés structurales de serpentines (figure II.6).

L'évolution des fréquences en fonction de la pression est portée sur les graphiques de la figure II.7. Seules les bandes les plus intenses ont pu être suivies avec l'augmentation de pression. Les bandes les plus faibles à conditions ambiantes perdent rapidement leur résolution dans les spectres acquis à plus haute pression et ne peuvent être positionnées de façon précise. Des régressions linéaires ont été utilisées pour corrélérer les fréquences des modes de vibration internes été mesurées en fonction de la pression dans les basses

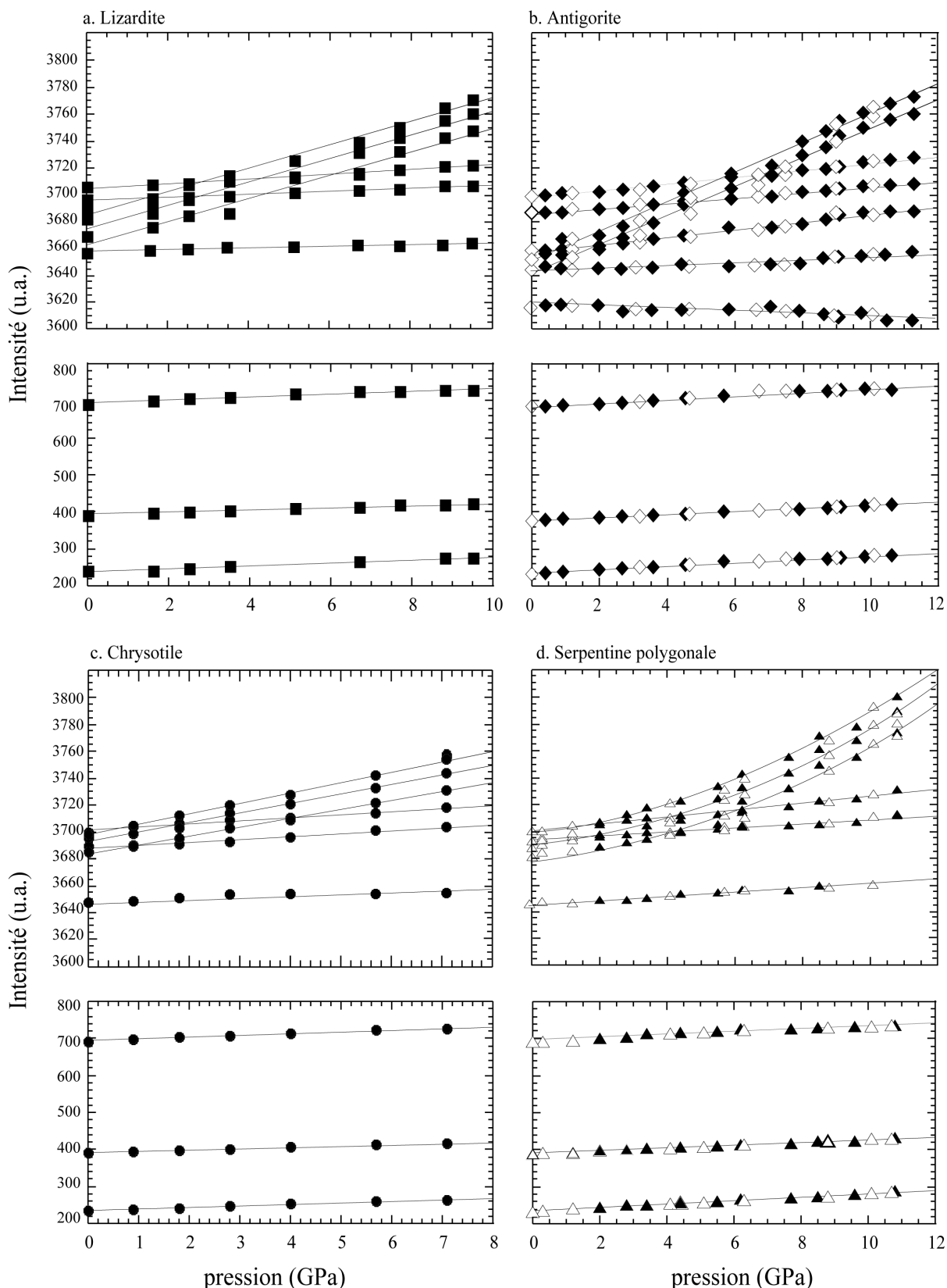


**Figure II.6.** Spectres Raman réduits (*i.e.*, avec correction de la dépendance en fréquence de premier ordre de l'intensité). Les spectres Raman des serpentines à température ambiante et sous pression croissante : a) lizardite, b) antigorite, c) chrysotile, d) serpentine polygonale

fréquences (de 200 à 800  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces bandes montrent une dépendance moyenne à la pression de  $\langle (\partial\nu/\partial P)_T \rangle = 4,2 \text{ (2) } \text{cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$  (Tableau II.2). Les bandes Raman enregistrées dans les spectres successifs de l'antigorite sont caractérisées par une dépendance à la pression légèrement supérieure à celle mise en évidence pour les autres variétés de serpentines ( $\langle (\partial\nu/\partial P)_T \rangle = 4.6 \text{ (2) } \text{cm}^{-1}$ ).

Aucune corrélation significative de la largeur à mi hauteur des modes de réseau avec la pression n'a été mise en évidence dans cette étude. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic à 203  $\text{cm}^{-1}$  de l'antigorite est de 13(1)  $\text{cm}^{-1}$  aux conditions ambiantes, de 15(2)  $\text{cm}^{-1}$  à 4.5 GPa et de 14 (2)  $\text{cm}^{-1}$  à 7.8 GPa. Cela permet de confirmer que les conditions de pression sont bien restées hydrostatiques pendant les expériences et que les serpentines ne s'amorphisent pas dans la gamme de pression étudiée.

Dans la gamme des hautes fréquences, six bandes ont été utilisées pour décomposer les signaux Raman liés aux modes d'élongation des O-H de la lizardite, du chrysotile et de la serpentine polygonale (Fig. II.8). Il a fallu utiliser une bande supplémentaire, c'est à dire sept pour ajuster au mieux le spectre de l'antigorite. Ces différentes contributions des O-H ont été décomposées en utilisant des fonctions Voigt. Le choix du nombre de pics à intégrer dans les modèles dérive en partie de considérations structurales. En effet, pour prédire le nombre de bandes actives en Raman, il est nécessaire de connaître la structure du minéral étudié. Balan *et al.* (2002) ont calculé à l'aide de méthode de chimie quantique le spectre infra rouge de la lizardite. Ils proposent trois bandes d'absorption théoriques en infra rouge dans la gamme d'élongation des groupes O-H. En effet, le groupe d'espace de la lizardite est  $P31m$  ce qui donne comme groupe ponctuel (groupe facteur)  $C3v$ . Dans ce groupe, les 4 O-H de la maille donnent 4 modes d'élongation : 2 sont totalement symétriques  $A_1$  (étirement des O-H internes et étirement en phase des O-H externes) et deux modes sont dégénérés et appartiennent à la représentation E (étirement déphasé des O-H externes). Tous ces modes sont actifs en Raman et en IR (Balan *et al.*, 2002). Dans ce cas, trois bandes sont attendues dans la gamme d'étirement des O-H. Pour les autres (antigorite ou chrysotile), il est envisageable de conserver localement la même symétrie, auquel cas trois bandes peuvent aussi être attendues (Balan, com. pers.). Il est aussi possible de considérer une baisse de symétrie entraînant une levée de la dégénérescence de la représentation E. On obtient alors quatre modes d'élongation non dégénérés pour une maille de même volume que celle de la lizardite. Enfin, on peut



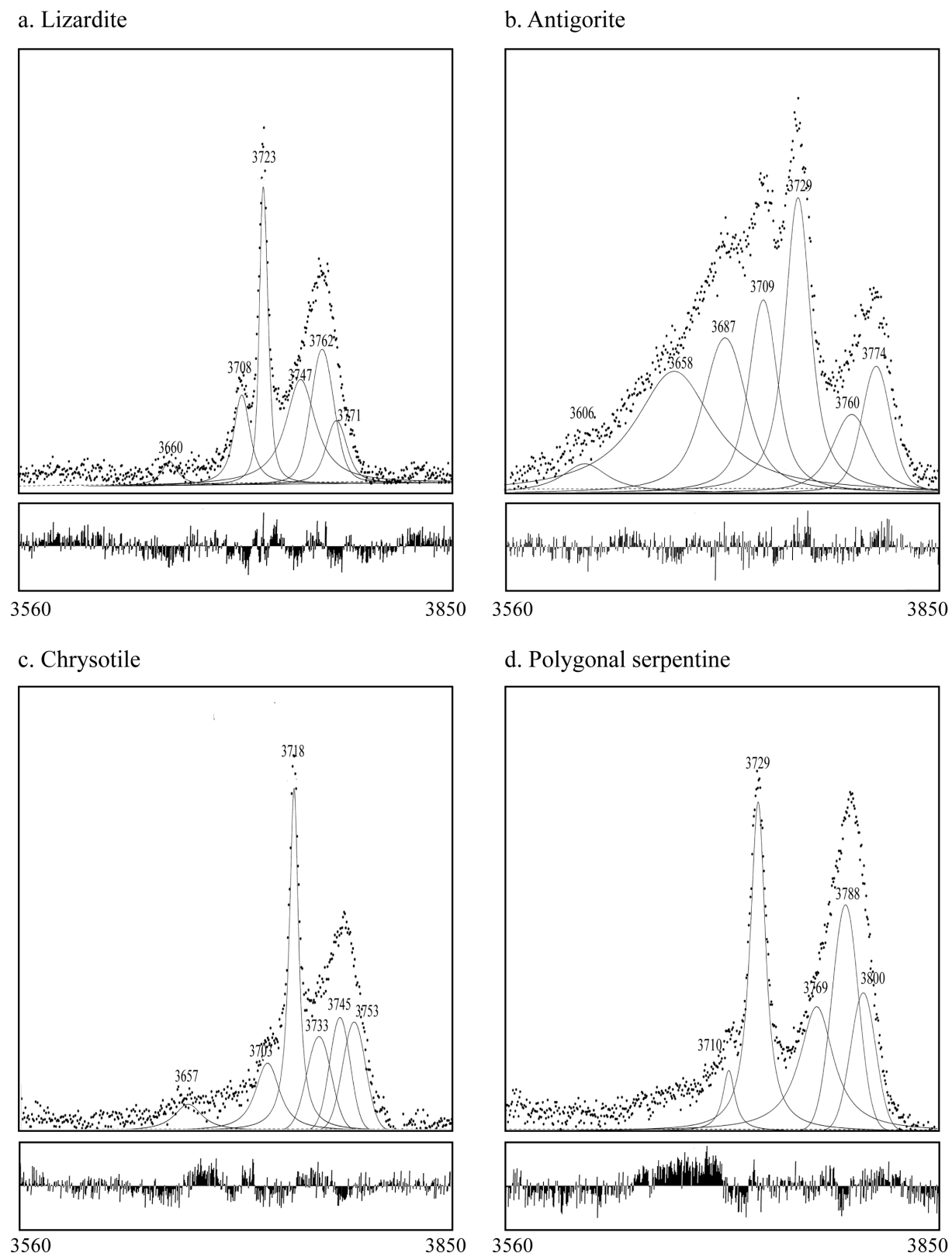
**Figure II.7.** Représentation graphique de la dépendance à la pression des fréquences des modes Raman. Les symboles pleins représentent les données acquises pendant la compression et les symboles vides celles acquises pendant la décompression. La taille des symboles est supérieure aux déviations standards sur la pression et la fréquence. a) lizardite; b) antigorite; c) chrysotile; d) polygonal serpentine.



<b>Lizardite</b>		<b>Chrysotile</b>		<b>Antigorite</b>		<b>Polygonal serpentine</b>		
$V_0$	$dV_0/dP$	$V_0$	$dV_0/dP$	$V_0$	$dV_0/dP$	$V_0$	$dV_0/dP$	$dV_0^2/dP^2$
(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> /GPa)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> /GPa)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> /GPa)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> /GPa)	
238	4.2 (0.2)	235	4.3 (0.2)	235	4.8 (0.2)	236	4.6 (0.1)	
393	3.1 (0.1)	391	3.9 (0.1)	377	4.1 (0.1)	391	3.7 (0.1)	
695	4.1 (0.3)	694	5.0 (0.2)	685	4.9 (0.2)	696	4.0 (0.3)	
				3619	- 0.9 (0.2)			
3654	0.7 (0.1)	3649	1.1 (0.2)	3641	1.2 (0.1)	3646	1.4 (0.2)	
3670	8.6 (0.5)	3684	6.6 (0.2)	3643	10.8 (0.2)	3678	10.5 (0.1)*	1.18
3683	8.8 (0.5)	3689	2.2 (0.1)	3652	10.9 (0.3)	3685	10.5 (0.2)*	1.19
3690	8.8 (0.3)	3694	7.1 (0.3)	3661	2.3 (0.1)	3690	10.1 (0.1)*	1.06
3697	1.1 (0.1)	3698	7.8 (0.1)	3686	2.1 (0.1)	3691	1.6 (0.1)	
3706	1.9 (0.1)	3701	2.4 (0.1)	3698	2.6 (0.1)	3698	2.7 (0.1)	

- \* mean slope over the considered pressure range

**Tableau II.2 :** Modes Raman observés pour les spectres à conditions ambiantes et leur dépendance à la pression obtenue par ajustement linéaire des données. L'erreur sur la pente est donnée entre parenthèse. Dans le cas de la serpentine polygonale, trois bandes ont été ajustées avec des courbes polynomiales de la forme  $y=ax^2+bx+c$ .



**Figure II.8.** Décomposition du signal Raman dans le domaine spectral d'élongation des O-H et résidus d'ajustement associés à 9.5, 11.3, 7.1 et 10.8 GPa pour a) la lizardite , b) l'antigorite, c) le chrysotile et d) la serpentine polygonale respectivement. La bande à 3646 cm<sup>-1</sup> de la serpentine polygonale sous les conditions ambiantes n'est pas résolue dans le spectre Raman 10.8 GPa.

considérer la supermaille de l'antigorite. Vu la taille de la maille et le peu d'éléments de symétrie, il est possible d'envisager un grand nombre de bandes. Cela dit, de nouvelles bandes peuvent apparaître du fait de la présence de défauts ou encore en raison d'effets macroscopiques liés à la morphologie des particules. C'est par exemple le cas de la kaolinite où cinq bandes sont observées sur les spectres expérimentaux en IR et Raman alors que seulement quatre modes de vibration sont prévus (Balan *et al.*, 2001). En fait, un mode de vibration peut produire des bandes d'absorption à des fréquences différentes selon la morphologie et la taille des particules. Or, ce travail a été mené sur des agrégats polycristallins, et non sur monocristal. Dans ce cas, l'analyse de facteur de groupe ne permet pas de prédire avec précision le nombre de bandes qui va composer le spectre. Le nombre de bandes a donc été déterminé ici en tenant compte du nombre théorique de bandes devant apparaître mais aussi afin d'ajuster au mieux les différentes contributions visibles dans les domaines d'étirement des O-H pour chaque variété structurale. Pour cela, les différentes contributions ont été mises en évidence dans les spectres de haute pression, car c'est dans ces spectres que les contributions sont les plus espacées.

Les bandes comprises dans la gamme  $3630\text{-}3850\text{ cm}^{-1}$  révèlent toutes une dépendance linéaire positive à la pression, mis à part trois bandes dans le spectre haute fréquence de la serpentine polygonale. L'évolution des bandes pour cette variété a été ajustée par une relation polynomiale de deuxième ordre (Tableau II.2). Toutefois, pour l'ensemble des variétés, deux types de comportements distincts sont mis en évidence dans ce domaine des hautes fréquences. D'une part, nous observons des bandes présentant un taux de déplacement important vers les hautes fréquences ( $6.6$  et  $10.9\text{ cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}$ ), qui indique une forte dépendance de ces bandes à la pression (Fig. II.7 et tableau II.2). D'autre part, certaines bandes migrent aussi vers de plus hautes fréquences quand la pression augmente, mais avec des taux de déplacement largement inférieurs ( $1.1$  et  $2.7\text{ cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}$ ). Les bandes présentant les plus forts taux de déplacement sont à conditions ambiantes majoritairement situées du côté des plus basses fréquences dans ce domaine (Fig. II.7). Lorsque la pression augmente, ces bandes initialement à basse fréquence rattrapent puis dépassent en fréquence les bandes à bas taux de déplacement. Comme cela a été observé dans le domaine des basses fréquences, les bandes les plus sensibles à la pression appartiennent à l'antigorite.

Les bandes de faible intensité mesurées autour de  $3650\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres de la lizardite, du chrysotile et de la serpentine polygonale montrent aussi des taux de déplacement

vers les hautes fréquences peu élevés (tableau II.2). Le spectre de l'antigorite présente aussi un pic peu intense, positionné à  $3619\text{ cm}^{-1}$  à conditions ambiantes. Ce pic présente une dépendance légèrement négative à la pression (tableau II.2). Nous n'avons pas mis en évidence de comportement similaire dans les spectres des trois autres variétés de serpentines. L'évolution de toutes les bandes en fonction de la pression est entièrement réversible, comme indiqué par l'accord parfait des données de compression et de décompression (Fig. II.7).

### II.4. Discussion

#### II.4.1. Changements induits par la pression dans les serpentines

Lorsqu'elles sont soumises à une compression atteignant 10 GPa à température ambiante, les quatre variétés structurales de serpentines (lizardite, antigorite, chrysotile et serpentine polygonale) montrent toujours des spectres Raman bien résolus. Cette conservation du signal indique l'absence d'amorphisation de ces minéraux jusqu'à cette pression. Cette observation est en accord avec les travaux d'Irífune *et al.* (1996) qui n'ont pas détecté d'amorphisation de l'antigorite ou de la lizardite jusqu'à des pressions de 26 GPa à température ambiante. Par contre, Meade & Jeanloz (1991) ont décrit une amorphisation graduelle des serpentines dans un intervalle de pression compris entre 6 et 22 GPa. Ce désaccord peut être dû aux importantes contraintes non hydrostatiques inhérentes à l'absence de milieu transmetteur de pression dans leurs expériences.

La régularité du taux de déplacement des bandes avec la pression et l'absence de modification du nombre de bandes dans les spectres de basses et hautes fréquences (fig. II.6 et 7) montrent clairement que la lizardite, l'antigorite et le chrysotile n'ont subi aucune transition de phase jusqu'à 10 GPa. Lorsque la pression augmente, le changement majeur dans les spectres Raman de basse fréquence des quatre variétés de serpentines correspond aux déplacements positifs des bandes. Donc, même si l'arrangement des feuillets est différent d'une serpentine à l'autre, ces feuillets semblent se comprimer de façon similaire. Les taux de déplacements des bandes de l'antigorite dans le domaine des basses fréquences sont légèrement mais significativement supérieurs aux taux présentés par la lizardite et le chrysotile (tableau II.3). Ces bandes sont attribuées aux vibrations métal-oxygène (aux alentours de  $230\text{ cm}^{-1}$ ) et à une combinaison des modes de vibrations internes (aux environs de  $350$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ ) à l'intérieur du feuillet (e.g., Lemaire *et al.*, 2000 ; Balan *et al.*, 2002).

L'absence d'amorphisation, la compression régulière des feuillets, avec un "écrasement" préférentiel selon l'axe cristallographique *c*, préalablement mis en évidence par Mellini & Zanazzi (1989) et la réversibilité des déformations liées à la pression indiquent que les serpentines sont des minéraux compressibles qui peuvent se déformer de façon élastique dans une gamme de pression importante. La compressibilité des serpentines, et en particulier de l'antigorite, est un paramètre majeur pour les interprétations des données géophysiques dans les zones de subduction actuelles. En effet, il n'y a à ce jour que très peu de données concernant le comportement de ces minéraux dans des conditions de subduction. Or, préciser le comportement des serpentines dans des conditions physiques sévères est primordial pour toutes ces études géophysiques (Bostock *et al.*, 2002 ; Zandt, 2002). En effet, les propriétés des minéraux à haute pression ont des implications non négligeables sur la vitesse des ondes sismiques, qui dépendent directement de la variation de densité, mais aussi des propriétés élastiques telles que la compressibilité. Actuellement, les géophysiciens utilisent préférentiellement les données présentées par Christensen (1996) qui fournit pour ces roches une estimation de la densité ainsi que les rapports des vitesses sismiques et le rapport de Poisson jusqu'à 1 GPa. Or, la compression régulière des feuillets de serpentine jusqu'à 10 GPa implique nécessairement une augmentation de la densité de ces minéraux sous des conditions de subduction. Cette augmentation de densité va se répercuter sur les vitesses sismiques, qui sont liées à ce paramètre (équation (1) et (2))

$$V_p = \sqrt{\frac{k + 4/3\mu}{\rho}} \quad (1)$$

$$V_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (2)$$

avec  $V_p$ , la vitesse des ondes sismiques P et  $V_s$  la vitesse des ondes S,  $k$  le module d'incompressibilité,  $\mu$  le module de cisaillement et  $\rho$  la masse volumique.

Utiliser les rapports sismiques  $V_p/V_s$  permet de s'affranchir en grande partie des variations de densité. Par contre, le manque de précision sur le module d'incompressibilité  $k$  est gênant car il n'intervient que dans l'équation (1). Des changements de ce module feraient alors varier les rapports de vitesses. Les estimations actuelles des taux de serpentinisation pourraient donc être affinées. Cette étude en spectroscopie Raman a montré que lorsque les serpentines sont soumises à une augmentation de pression, leurs feuillets se compriment de

façon réversible et continue jusqu'à 10 GPa. Ce comportement est différent de celui du clinocllore, par exemple, qui se comprime de façon continue jusqu'à 6 GPa puis montre une variation du mode de compression (Kleppe *et al.*, 2003), ce qui implique une différence de comportement de ces minéraux pourtant tous deux appartenants aux phyllosilicates. De même, le comportement des liaisons hydrogène dans les serpentines, avec des déplacements positifs, est différent de celui de la plupart des autres minéraux. Or, les propriétés élastiques d'un minéral sont fortement liées au comportement des liaisons hydrogène dans un minéral est lié à ses propriétés élastiques. L'antigorite présente une dépendance légèrement mais significativement supérieure à la pression lorsqu'on la compare aux autres variétés de serpentines. Il est possible de suggérer une compressibilité supérieure pour cette variété. Cette étude indique que le comportement des serpentines à haute pression est significativement différent de celui d'autres phyllosilicates. Par contre, ce travail ne permet pas d'apporter de réponse quantitative à ces variations des paramètres élastiques dans les serpentines. Des études réalisées en DRX au synchrotron (collaboration avec I. Daniel, Lyon), actuellement en cours de dépouillement, devraient permettre d'apporter des réponses claires à ces problèmes. En effet, une telle étude devrait permettre entre autres d'obtenir et de comparer le module d'incompressibilité isotherme des quatre variétés. Ces expériences devraient aussi permettre de mieux contraindre les comportements des serpentines, et en particulier de l'antigorite, dans les zones de subduction.

### II.4.2. Les liaisons hydrogène dans les serpentines

Avant d'entamer cette partie de la discussion, il est nécessaire de définir la notion de liaison hydrogène. Pauling (1939) avait évoqué les liaisons hydrogène en les qualifiant de "liaisons à caractère essentiellement ionique". Novak (1964) propose une définition générale selon laquelle dans un groupement AH impliqué dans une liaison hydrogène A-H...B, le proton va être attiré par B, A et B étant chargé négativement. Le déplacement du proton vers B va donc affaiblir la liaison A-B, ce qui se manifeste en spectroscopie par un déplacement des bandes vers de plus basses fréquences en comparaison avec une liaison A-H libre. L'attraction qui fait se rapprocher le proton de B va aussi entraîner la diminution de la distance A...B, ce jusqu'à ce que la somme des rayons de Van der Waals soit inférieure à cette distance A...B. Cela dit, il existe toute une gamme de restrictions ou de précisions à cette définition, qui ne seront pas discutées ici. En effet, la notion de liaison hydrogène stricto sensu est toujours aujourd'hui très controversée. Dans la plupart des minéraux, les liaisons

hydrogène sont caractérisées par une dépendance négative des fréquences modes d'élongation des O-H avec la pression (Abebe and Walrafen, 1979 ; Duffy *et al.*, 1995 ; Liu *et al.*, 1997; 1998a, b; Hofmeister *et al.*, 1999. ; Bolfan *et al.*, 2002). Cette dépendance négative traduit le renforcement de la liaison hydrogène avec la pression. Ce renforcement est réalisé par un processus selon lequel la distance entre A (donneur) et B (accepteur) diminue. Cette diminution de la distance A-H...B est couplée à un allongement de longueur de liaison A-H, qui donc s'affaiblit. Toutefois, des études ont montré que dans certains cas, la distance A-H ne varie pas (Parise *et al.*, 1994; Catti *et al.*, 1995). Dans cette configuration, les déplacements négatifs des bandes d'absorption sont expliqués par une désorganisation des liaisons A-H avec la pression, ce qui permet aussi l'augmentation des interactions et le renforcement des liaisons hydrogène (Nelmes *et al.*, 1993).

Dans les serpentines, deux groupements O-H distincts caractérisent la structure (figure II.4). Les groupements hydroxyles internes O<sub>4</sub>-H<sub>4</sub> pointent au centre de chaque anneau hexagonal, au même niveau z que les oxygènes apicaux (e.g. Wicks and O'Hanley, 1988). Ces groupement O<sub>4</sub>-H<sub>4</sub> ne forment pas de liaison avec les atomes d'oxygène environnants. Les groupements O-H externes (O<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>) sont supposés lier la couche octaédrique d'un feuillet à la couche tétraédrique du feuillet adjacent. Les résultats des décompositions des spectres des serpentines ont montré parmi toutes les bandes deux types de comportements distincts (Fig. II.7). D'une part, un groupe de bandes présente des taux de déplacement positifs élevés ( $\langle (\partial\nu/\partial P)_T \rangle \sim 6-10 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) avec la pression. D'autre part, un deuxième groupe de bandes présente des taux de déplacements beaucoup moins importants avec la pression ( $\langle (\partial\nu/\partial P)_T \rangle \sim 1 \text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$ ). Le comportement contrasté des bandes dans les hautes fréquences peut donc être logiquement assigné à ces deux différents types de groupements O-H.

Cependant, même si ce comportement est contrasté, la majorité des bandes Raman dans ce domaine spectral sont caractérisées par des déplacements positifs en fonction de la pression (Fig. II.5 et 6). En réalité, sur l'ensemble des bandes mises en évidence au cours de cette étude, une des bandes du spectre Raman de l'antigorite présente un léger déplacement négatif en fonction de la pression. Ce faible déplacement ( $d\nu/dP \sim -0.9 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) n'est donc pas représentatif du comportement des groupes hydroxyles dans les serpentines. Cette conclusion est supportée par la faiblesse de cette bande par rapport à l'ensemble du signal et par l'absence de ce trait dans les spectres de haute fréquence des trois autres variétés de

serpentines. Donc, les groupements O-H des serpentines sont caractérisés par des déplacements positifs des bandes de hautes fréquences en fonction de la pression.

Nos résultats expérimentaux sont en désaccord avec les données de Velde & Martinez (1981) qui ont montré une dépendance négative à la pression des modes d'étirement des liaisons O-H sur des spectres infra-rouge de serpentines très alumineuses ( $Al = 1.75$ ), proche du pôle pur amésite  $[Mg_2Al(Si\ Al)O_5(O-H)_4, Al=2]$ . Les auteurs ont montré que les modes les plus dépendants à la pression se positionnent aux alentours de  $3440\text{ cm}^{-1}$  et sont bien développés en infra-rouge pour ces serpentines riches en Al. Toutefois, ces modes sont très faibles voire absents pour des serpentines proches du pôle pur magnésien (Serna *et al.*, 1979). Nous n'avons pas observé ces bandes, ce qui nous pousse à penser qu'elles sont le résultat des substitutions par l'aluminium, ce qui est en accord avec les résultats récents de Balan *et al.* (2002). Les vibrations autour de  $3680\text{ cm}^{-1}$  ne présentent pas de dépendance à la pression jusqu'à 0.9 GPa, toujours d'après l'étude de Velde & Martinez (1981). Notre étude allant jusqu'à 10 GPa, les deux séries de données ne sont toutefois pas incompatibles, si on considère les erreurs expérimentales.

Les déplacements positifs observés pour les groupements  $O_4-H_4$  internes étaient attendus. En effet, ces groupements ne sont pas supposés développer de liaisons hydrogène avec les oxygènes environnants. De plus, le taux de déplacement, de l'ordre de  $1\text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$  est en accord avec les taux mis en évidence dans les O-H internes du clinocllore (Kleppe *et al.*, 2003). Ces mêmes déplacements positifs sont observés dans les micas (Holtz *et al.*, 1993) ou dans l'hydroxyl-clinohumite (Lin *et al.*, 2000). Cependant, les déplacements positifs caractérisent l'ensemble des bandes. Ce phénomène indique que, à la différence de la brucite par exemple (Duffy *et al.*, 1995) ou de ce qui a été prédit par Mellini & Zanazzi (1989) et Benco and Smrcok (1998), il n'y a pas d'affaiblissement de la liaison  $O_3-H_3$  et donc pas de renforcement avec la pression de la liaison hydrogène  $O_3-H_3\cdots O_2$  dans les serpentines depuis les conditions ambiantes jusqu'à 10 GPa. Au contraire, de tels déplacements traduisent plutôt un renforcement de la liaison  $O_3-H_3$ . Ainsi, la liaison  $O_3-H_3$  se comporte comme n'importe quelle liaison soumise à une augmentation de pression. Le comportement des liaisons interfoliaires mis en évidence dans les serpentines n'est pas commun, puisque les dépendances négatives des modes d'élongation des OH dues au renforcement des liaisons hydrogène sont généralement mis en évidence dans les autres minéraux hydratés (e.g., Duffy *et al.*, 1995). Ce type de comportement était d'ailleurs attendu pour les serpentines (Mellini,



1982 ; Benco & Smrock, 1998). Toutefois, Kleppe *et al.* (2003) ont observé les mêmes dépendances positives dans des chlorites, en indiquant que les causes de tels déplacements positifs ne sont effectivement pas bien comprises.

La fréquence des modes d'élongation des O-H est considérée comme une bonne mesure de la liaison O-H, que ce soit en terme de longueur ou de force (*e.g.*, Novak, 1974; Lutz, 1995; Hofmeister *et al.*, 1999; Libowitzky, 1999). Avec une distance de liaison O<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>...O<sub>2</sub> aux alentours de 3 Å à conditions ambiantes pour les serpentines (Mellini, 1982; Uehara, 1998 ; cette étude) et des fréquences d'élongation des O-H vers 3650 cm<sup>-1</sup>, la liaison hydrogène interfoliaire des serpentines est considérée comme très faible (Libowitzky, 1999). En terme d'énergie, Balan *et al.* (2002) ont mesuré cette énergie de liaison pour la lizardite à environ 16 kJ/mol (Balan *et al.*, 2002). Or, Novak (1974) souligne que les liaisons dont l'énergie est inférieure à 21 kJ/mol sont très faibles. Si l'on considère l'énergie, traduite par la fréquence de vibration des OH ainsi que le comportement à haute pression de ces liaisons, les liaisons O-H...O dans les serpentines sont faibles et ne se renforcent pas avec la pression. Par contre, il semble évident que la cohésion entre feuillets dérive au moins partiellement des interactions entre les groupements O<sub>3</sub>-H<sub>3</sub> et les O<sub>2</sub> du feuillet adjacent. Topologiquement, ces liaisons sont de type hydrogène, comme c'est le cas dans les chlorites où une dépendance positive des modes a aussi été mise en évidence (Kleppe *et al.*, 2003). Dans la mesure où la définition de liaison hydrogène est toujours controversée, les interactions des groupements O-H peuvent être considérées comme liaisons hydrogène au sens large. Dans le cas des serpentines, ces interactions sont faibles et ne présentent pas de renforcement avec la pression.

En considérant le comportement contrasté des bandes dans le domaine d'étirement des O-H et le fait que les liaisons se comportent comme n'importe quel autre type de liaison, l'assignement actuel des modes de vibration des O-H peut être réinterprété. Les raffinements de structure de la lizardite-1T de Val Sissone présentés par Mellini & Viti (1994) et Gregorkiewicz *et al.* (1996) indiquent que la liaison O<sub>4</sub>-H<sub>4</sub> (~ 0.80 Å) est plus courte que la liaison O<sub>3</sub>-H<sub>3</sub> (~ 1.16 Å). En considérant ces données, la liaison du groupement O<sub>3</sub>-H<sub>3</sub> externe devrait être plus faible que celle du groupement O<sub>4</sub>-H<sub>4</sub> interne à conditions ambiantes. Donc, la contribution des liaisons O-H externes devrait apparaître à plus basse fréquence dans le spectre Raman, comparativement à celle des O-H internes. Toutefois, les assignements actuels indiquent que les pics à plus basses fréquences correspondent aux groupements O-H internes, alors que ceux à haute fréquence sont attribués aux groupements O-H externes (*e.g.*,

Kloprogge *et al.*, 1999). Mellini & Zanazzi (1989) ont démontré que l'effet structural majeur induit par la pression se produit le long de l'axe  $c^*$ . Dans cette direction, il y a de légères variations d'épaisseur de la couche, alors que l'espace interfoliaire diminue fortement sous compression, comme on pouvait l'espérer. A partir de là, il est possible de suggérer que les groupements O-H internes sont en quelque sorte protégés des effets de la pression par la structure environnante alors que les groupements hydroxyles externes sont fortement affectés par la compression. Nous avons montré précédemment qu'il n'existe pas de signature d'un renforcement des liaisons hydrogène dans les serpentines. Or, les liaisons montrent une augmentation de la force augmente avec la pression. Un nouvel assignement pour les modes Raman d'élongation des O-H peut donc être proposé. Les modes les plus dépendants de la pression proviennent des groupements O-H externes, tandis que ceux qui sont peu sensibles aux effets de la pression sont issus des groupements O-H internes.

Une alternative à cette explication peut être toutefois proposée. Les bandes présentant la plus faible dépendance à la pression pourraient être les modes interfoliaire alors que ceux avec la dépendance la plus forte pourraient être les modes intrafoliaires. En effet, on pourrait envisager que leur dépendance à la pression soit masquée par un faible taux de liaison hydrogène entre les feuillets. De plus, Kleppe *et al.* (2003) ont proposé une étude en spectroscopie Raman où les liaisons hydrogène interfoliaires dans le clinocllore présentent une dépendance positive à la pression de l'ordre de  $1 \text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$ , ce qui est compatible avec les taux de déplacements de l'un des groupes de bandes dans les spectres des serpentines. Cependant, même si l'on peut éventuellement expliquer les faibles déplacements positifs par la présence de liaisons hydrogène, il semble beaucoup moins évident d'argumenter la forte dépendance à la pression des bandes correspondants aux O-H internes. Les dépendances à la pression de l'ordre de  $1 \text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$  observés par Kleppe *et al.* (2003) jusqu'à 6 GPa concernent aussi bien les OH internes que les OH externes. En effet, des dépendances aussi fortes à la pression semblent difficilement admissibles si l'on considère que les couches sont peu déformées et que la compression est surtout ajustée au niveau de l'espace interfoliaire (Mellini & Zanazzi, 1989).

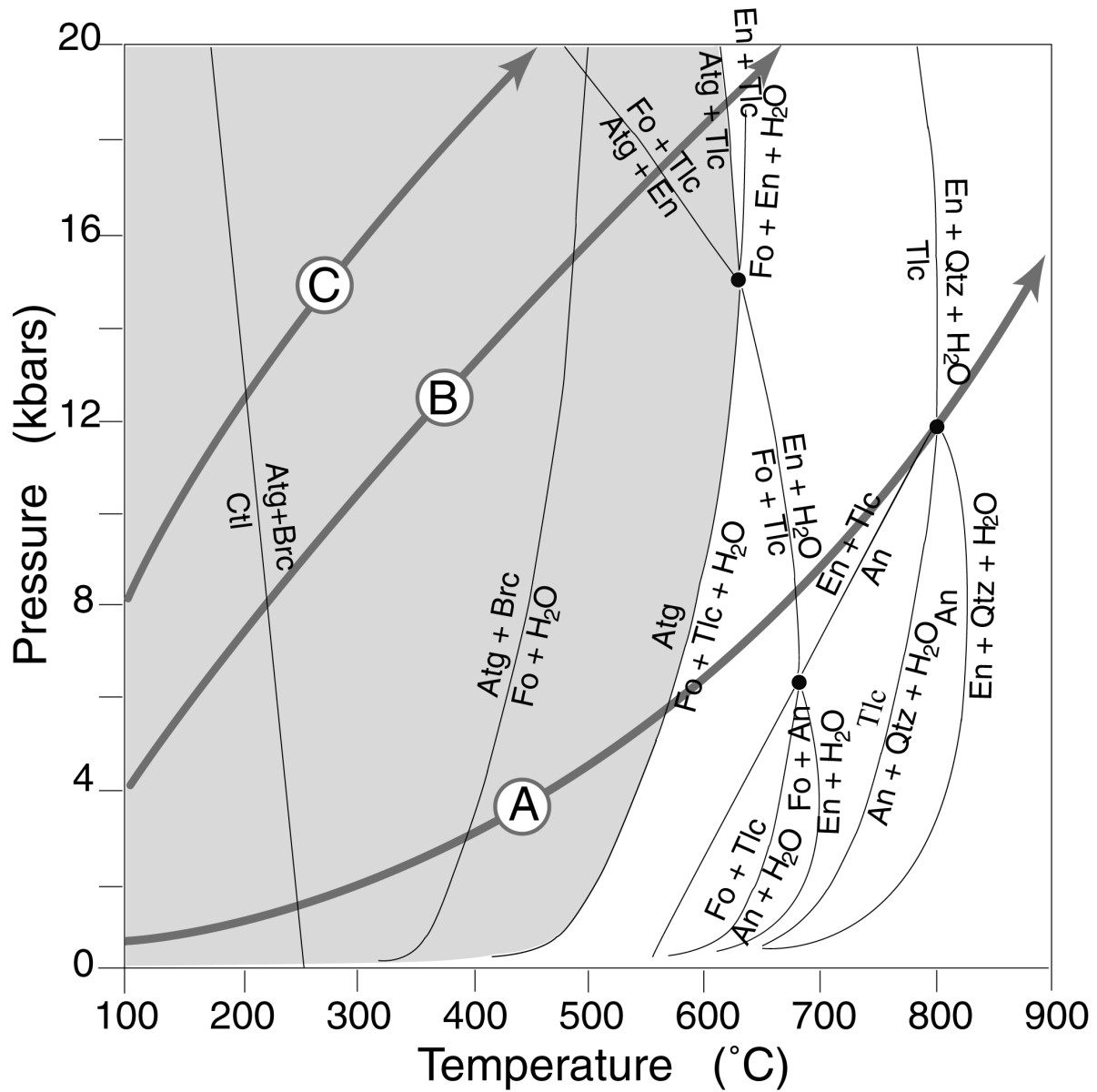
### II.5. Conclusions

Cette étude à haute pression a permis de montrer que la lizardite, l'antigorite, le chrysotile et la serpentine polygonale peuvent être comprimés de façon métastable jusqu'à 10

GPa à température ambiante. Les taux de déplacements des modes de réseau Raman mis en évidence au cours de cette étude soulignent un comportement régulier de la structure avec la pression. Les changements induits par la pression sont continus et réversibles, sans preuve d'une transition de phase aux pressions maximales atteintes pour chaque variété. La dépendance des modes Raman est légèrement supérieure pour l'antigorite. Les déplacements positifs des modes Raman en fonction de la pression mettent en évidence l'absence du renforcement des liaisons hydrogène avec la pression, contrairement à ce qui était attendu (Velde and Martinez, 1981; Mellini and Zanazzi, 1989; Benco and Smrcok, 1998). Cependant, ces études se limitant à 0.9 et 1.2 GPa, il est possible qu'au moins une partie de ce désaccord provienne de la différence de gamme de pression, l'étude présentée ici se poursuivant jusqu'à 10 GPa.

Les serpentines ne montrent donc pas le comportement qu'on leur supposait à haute pression. D'une part, ces minéraux se compriment régulièrement et sans transition de phase sur une grande gamme de pression, ce qui n'est pas commun (Duffy *et al.*, 1995 ; Kleppe *et al.*, 2003). D'autre part, l'absence de renforcement des liaisons hydrogène a aussi des implications sur la compressibilité de ces minéraux. Il semble donc nécessaire, dans l'avenir, de s'intéresser au comportement des serpentines non seulement en fonction de la pression, mais aussi en fonction de la température, pour couvrir la gamme des conditions en domaine de subduction (travaux en cours). En effet, les serpentines ne montrant pas un comportement similaire à d'autres phyllosilicates face à la pression, il est envisageable que les taux de serpentinitisation dans les zones de subduction soient mal estimés.

Ce travail, initié lors du stage de recherche de DEA, a fait l'objet d'un article publié : "Auzende, A.L., Devouard, B., Guillot, S., Daniel, I., Baronnet, A., & Lardeaux, J.M. (2002) : Serpentinites from Central Cuba : Petrology and HRTEM study, *European Journal of Mineralogy*, **14**, 905-914". De même que pour l'article sur l'étude du comportement des serpentines à haute pression (chap. II), cet article a été traduit en français. Cela a permis d'insérer des données non publiées ainsi que des remarques supplémentaires dans le corps du manuscrit. La version originale en anglais est disponible en annexe III.



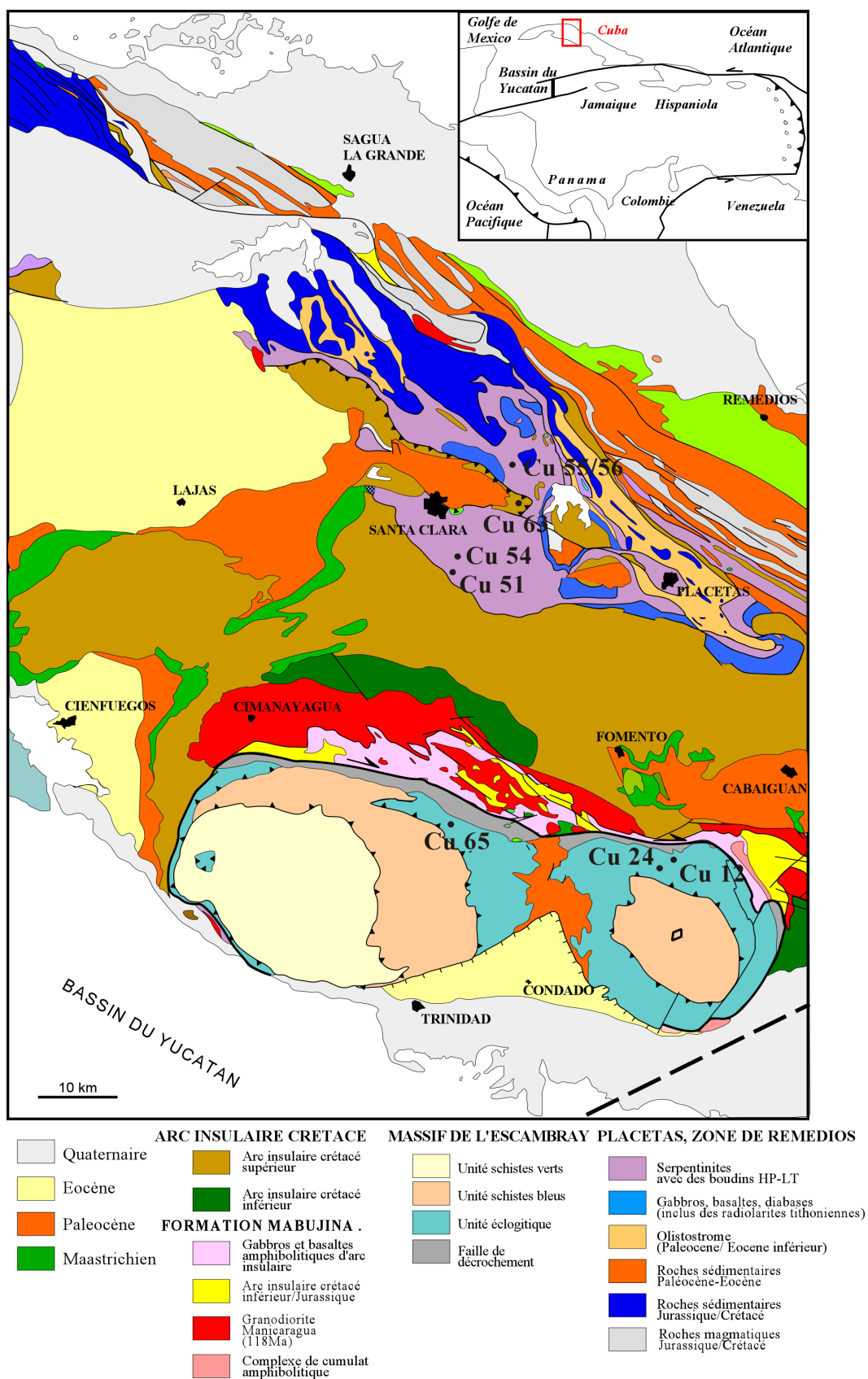
**Figure III.1 :** Relations pression-température entre le chrysotile (Ctl), l'antigorite (Atg), la brucite (Brc), la forsterite (Fo), le talc (Tlc), l'enstatite (En), l'anthophyllite (An), le quartz (Qtz), et l'H<sub>2</sub>O dans le système MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (d'après Berman *et al.*, 1986). Les flèches correspondant à trois géothermes de slab modélisés représentant les conditions pression-température le long de l'interface croûte subductée-manteau à 0 (A), 5 (B) et 10 (C) Ma après l'initiation de la subduction (d'après Peacock, 1990).

### III. 1. Introduction

Les serpentinites, issues de l'hydratation des roches ultramafiques, sont fréquemment associées, en contexte convergent, aux roches métamorphiques de HP-BT (cf. chap. I). Alors que des études récentes montrent que les serpentines jouent un rôle majeur dans de nombreux processus en contexte convergent (cf. chap. I), il n'existe pas à ce jour de moyen fiable pour évaluer directement le degré métamorphique préservé par ces roches. Au contraire, les serpentinites sont considérées comme peu porteuses d'informations. Il n'est donc pas toujours possible de relier l'histoire métamorphique des roches de HP-BT à celles des serpentinites. Ce problème est en grande partie lié au large champ de stabilité des serpentines qui couvre une grande partie des conditions physiques en zone de subduction (Fig. III.1).

Des études récentes montrent qu'il est aujourd'hui possible de préciser le protolite des serpentinites (Kerrick & Connolly, 2001 ; Scambelluri *et al.*, 2001 ; Guillot *et al.*, 2000 ; 2001). L'analyse des concentrations en éléments du groupe des platinoïdes (Platinum Group Elements : PGE) est particulièrement efficace (e.g., Crocket, 2002). Par contre, les analyses géochimiques classiques semblent inopérantes en tant que géothermomètre ou géobaromètre sur les serpentines, les fluides entraînant la serpentinitisation ayant tendance à modifier les concentrations des divers éléments chimiques habituellement utilisés. De plus, les serpentines étant stables sur un grand domaine de P-T (Fig. III.1), les assemblages minéralogiques sont peu développés. Les serpentines coexistent avec de la magnétite essentiellement. La présence d'autres minéraux est rare et correspond généralement à des phases relictuelles du protolite. Les transitions entre les différentes variétés structurales de serpentines semblent donner des indices quant aux conditions métamorphiques. En considérant le diagramme de phase (Fig. III.1), l'apparition des différentes variétés est gouvernée par la température. Mais des travaux récents ont souligné l'importance de la pression sur l'apparition de ces variétés (Wunder *et al.*, 1997, 2001 ; Ulmer & Trommsdorff, 1995), paramètre qui avait été négligé jusqu'alors.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les serpentines sont des phyllosilicates trioctaédriques de formule idéale  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . Des quatre principales variétés structurales, l'antigorite est la variété stable sous les conditions de la subduction, c'est à dire à HP-BT (e.g., Scambelluri *et al.*, 1995 ; Ulmer & Trommsdorff, 1995). Cette variété de serpentine présente de nombreuses variations qui affectent ses microstructures. Or, des travaux ont montré que des



**Figure III.2.** Carte géologique de la partie centrale de Cuba (redessinée d'après Millan, 1993) et localisation des échantillons (en encart, carte générale du domaine Caraïbes)

corrélations semble exister entre les microstructures d'un minéral et le degré métamorphique (Mellini *et al.*, 1987 ; Jullien *et al.*, 1996 ; Wunder *et al.*, 2001 ; Beyssac, 2002a et b).

Dans ce chapitre est présenté un travail portant sur l'éventuel enregistrement des conditions métamorphiques (P et T) dans les microstructures de serpentines naturelles (antigorite). Les échantillons sélectionnés pour cette étude proviennent de la partie centrale de Cuba, qui correspond à un système complexe de paléo-zones de subduction. Les conditions métamorphiques subies par les serpentinites ont été établies d'après des arguments de terrain associés à une étude pétrologique des serpentinites et des metabasites associées. Les microstructures des serpentinites ont été caractérisées par MET et par diffraction électronique (SAED, Selected Area Electron Diffraction). Une attention particulière a été accordée aux défauts et autres variations microstructurales.

## III.2. Contexte géologique et localisation des échantillons

### III.2.1. Contexte géologique

Les marges Nord et Est de la plaque Caraïbes sont limitées respectivement par l'arc actif des Petites Antilles, et les Grandes Antilles, une paléozone de subduction. L'arc des Petites Antilles, d'âge Eocène à actuel, s'étend depuis la marge continentale de l'Amérique du Sud (Est du Venezuela) jusqu'au passage Anegada (figure III.2.) sur la marge Est de la plaque Caraïbes. Dans ce contexte convergent, l'île de Cuba apparaît comme une série de terrains d'origine continentale aussi bien qu'océanique accrétés les uns aux autres, tous plus jeunes que le Jurassique (Iturralde-Vinent, 1994).

Meyerhoff & Hatten (1968) divisent Cuba en trois blocs majeurs: (1) Cuba Ouest, qui se caractérise par des sédiments jurassiques corrélés à des sédiments continentaux jurassiques en Amérique du Sud et des sédiments jurassiques dans le golfe de Mexico, (2) Cuba Central et (3) Cuba Est, la partie surélevée de la fosse des Cayman. Cuba Central se subdivise du NE au SW en quatre domaines tectono-stratigraphiques majeurs distincts (Pardo, 1975). La zone 1 consiste en un ensemble de dolomites, calcaires anhydres, calcaires et marnes pélagiques datant du Jurassique Supérieur à Crétacé. Cette zone représente la bordure sud de la plate-forme Bahamas-Floride. La zone 2 est constituée de calcaires pélagiques, de turbidites calcaires et de



radiolarites d'âge Tithonien à Maestrichien. Elle caractérise l'extension vers le sud en faciès d'eau profonde de la zone 1. La zone 3 (ou zone de Zaza) correspond essentiellement à une unité océanique allochtone contenant des lentilles de metabasites boudinées dans une matrice de serpentinites fortement déformée (Piotrowska, 1993). Cette zone représente un prisme d'accrétion créé lors de la subduction vers le sud de la plaque Atlantique, responsable du développement de l'arc crétacé supérieur. La zone de Zaza est tectoniquement juxtaposée par une faille de décrochement senestre à une épaisse séquence de roches de l'arc volcanique crétacé et de roches sédimentaires, intrudées par des granitoïdes et affectées par des plissements vers le sud. Cette séquence d'arc chevauche vers le sud la formation de Mabujina et le Massif de l'Escambray (zone 4).

Le Massif de l'Escambray est constitué de carbonates et de métasédiments terrigènes, associés à des lentilles de quelques mètres à plusieurs centaines de mètres de serpentinites préservées et de roches metabasiques. Les roches, d'âge Jurassique à Crétacé d'après les arguments paléontologiques, forment deux dômes structuraux connectés par un pont étroit au dessous de la couverture paléogène (Millan & Somin, 1985). Ce massif métamorphique présente une structure en nappe. Depuis le sommet jusqu'au bas de la séquence, trois unités métamorphiques sont distinguées (Millan & Somin, 1985): l'unité I montre des conditions métamorphiques caractéristique du faciès des schistes verts. L'unité II est caractérisée par des roches du faciès schistes bleus à lawsonite. L'unité III a subi des conditions éclogitiques à zoïsité.

De part l'abondance des serpentinites et de leurs relations contrastées avec les roches métamorphiques, le massif de l'Escambray et la zone de Zaza s'avèrent être des domaines intéressants pour l'étude des serpentinites en contexte convergent.

#### III.2.2. Localisation des échantillons

Les serpentinites et les metabasites associées ont été échantillonnées dans le massif de l'Escambray et dans la zone de Zaza (figure III.2). Une attention toute particulière a été portée aux relations structurales existant entre les serpentinites et les roches métamorphiques associées. Dans le massif de l'Escambray, les serpentinites forment des lentilles associées à des lentilles de metabasites éclogitiques et sont boudinées dans une matrice de métasédiments. Dans la zone de Zaza, l'association structurale entre serpentinites et metabasites est différente :

en effet, les serpentinites constituent la matrice qui emballe les lentilles de metabasites. Dans un premier temps, les metabasites associées aux serpentinites ont fait l'objet d'une étude pétrographique dans le but d'évaluer les conditions métamorphiques enregistrées par ces roches.

Dans le massif de l'Escambray, les échantillons Cu12, Cu24, et Cu65 proviennent de lentilles de serpentinites prélevées au sein de l'unité métamorphique III (figure III.2.). La paragenèse minérale dans les metabasites associées est du type grenat almandin + omphacite ( $Jd_{40}$ )  $\pm$  glaucophane + phengite (Si  $\sim$  3.4 pfu) + paragonite + zoisite + quartz + rutile. Aucune preuve de rétro-morphose n'a été mise en évidence dans ces échantillons. Une telle paragenèse indique des conditions appartenant au faciès métamorphique éclogitique. Les conditions minimales de pression sont de l'ordre de 12 kbars et les températures excèdent 450°C (*e.g.*, Spear, 1993).

Dans la zone de Zaza, les échantillons Cu51, Cu54, Cu55, et Cu56 proviennent de la matrice de serpentinites qui emballe les lentilles de metabasites (figure III.2.). Dans la partie sud de la zone, la serpentinite Cu 54 a été échantillonnée dans la matrice emballant les metabasites éclogitiques. En effet, la paragenèse métamorphique observée dans la metabasite est définie par l'assemblage éclogitique suivant : grenat almandin + omphacite ( $Jd_{45}$ ) + phengite (Si  $\sim$  3.4 pfu) + paragonite + zoisite + quartz + rutile. Toutefois, une association minérale secondaire, caractérisée par un grenat de type pyrope + magnésio-hornblende/pargasite + plagioclase + quartz + ilmenite, se surimpose à la paragenèse éclogitique. Cette nouvelle association souligne l'enregistrement dans cet échantillon d'une rétro-morphose partielle et suggère des conditions métamorphiques caractéristiques du faciès amphibolitique (au delà de 3 kbars pour des températures au delà de 500°C, *e.g.*, Spear, 1993). Plus au nord, les échantillons Cu 55 et Cu 56 proviennent d'une unité de péridotites légèrement serpentinisées. La paragenèse minérale définie dans cette zone est caractérisée par un assemblage amphibolitique de basse pression avec hornblende + plagioclase + epidote + quartz + ilmenite. Dans ces échantillons, aucun argument ne permet d'envisager le passage de ces roches sous des conditions de HP-BT. Les conditions de pression restent inférieures à 6 kbars et des températures sont de l'ordre de 400 à 500°C (*e.g.*, Spear, 1993). L'échantillon Cu 51 provient aussi de la matrice de serpentinites, et a été prélevé près de Cu 54. Cependant, cette serpentinite a été échantillonnée dans une zone de cisaillement et est intimement associée à des gabbros d'arc (clinopyroxène magmatique + plagioclase). Ces derniers ont seulement été

affectés par une recristallisation de bas degré dans le faciès des schistes verts (300-400°C and  $P < 6$  kbar, *e.g.* Spear, 1993), caractérisée par un assemblage de chlorite  $\pm$  albite  $\pm$  actinolite  $\pm$  quartz  $\pm$  titanite. L'échantillon Cu 63 provient de la séquence d'arc et est aussi associé à des gabbros frais ayant subi des conditions schistes verts. Cette association suggère que la serpentinite Cu 63 a seulement subi un métamorphisme hydrothermal océanique.

### III.3. Origine des serpentinites de Cuba Central

De même qu'il est difficile de contraindre les conditions pression température directement sur les serpentinites, la détermination du protolite des serpentinites a longtemps été problématique. En effet, l'origine de ces serpentinites en contexte convergent peut être variée. Les deux principales possibilités sont les suivantes :

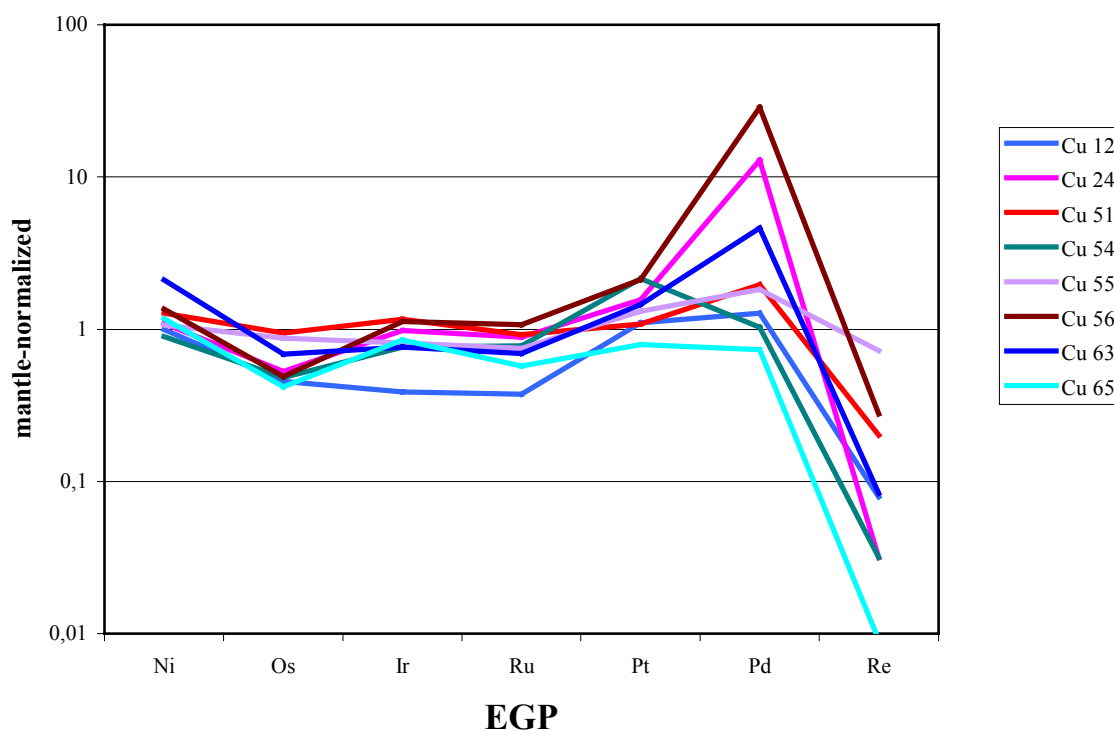
- Elles peuvent apparaître à la faveur de la serpentinisation d'un manteau sous-océanique, provoquée par la remontée de ce manteau et la circulation de fluides (principalement eau de mer) (Agrinier *et al.*, 1988 ; Früh-Green *et al.*, 1996). On peut retrouver ensuite ce type de manteau serpentinisé à l'affleurement dans les chaînes de montagnes, dans la mesure où la lithosphère océanique est entièrement impliquée dans les processus de subduction. Les serpentinites océaniques, après avoir subi des conditions métamorphiques liées à la subduction, sont impliquées dans les processus d'exhumation. Elles peuvent aussi être mis en place à la faveur de phénomènes d'obduction de la lithosphère océanique, comme c'est le cas par exemple en Oman.

- Une seconde possibilité correspond à l'hydratation du coin de manteau au dessus de la plaque océanique en subduction (Guillot *et al.*, 2000 ; 2001 ; Bostock *et al.*, 2002). En effet, l'eau contenu dans la lithosphère océanique est peu à peu relâchée dans le manteau supérieur par le biais d'un ensemble de réactions de déshydratation qui se produisent tout le long du trajet de subduction (Bebout & Barton, 1989 ; Scambelluri *et al.*, 1995 ; Peacock, 1990 ; Fryer *et al.*, 1997 ; Schmidt & Poli, 1998). Des données géophysiques confirment d'ailleurs la présence d'un manteau hydraté au dessus de la lithosphère océanique en subduction (*e.g.*, Furukawa, 1993 ; Wang *et al.*, 1995).

Habituellement, les éléments incompatibles sont utilisés pour les études pétrogénétiques. Or, ces éléments sont rares dans les serpentinites, dans la mesure où les fluides responsables de la serpentinisation ont modifié leur concentration. Par contre, les serpentinites contiennent des traces en éléments du groupe des platinoides (PGE). Les informations apportées par l'étude des PGE (Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt) sont cruciales pour la compréhension des processus tels que l'évolution du manteau, la genèse des magmas ou la différenciation entre le manteau et le noyau. En effet, les EGP sont des éléments fortement sidérophiles, c'est à dire qu'ils ont une forte affinité avec des éléments tels que le fer ou le magnésium, et présentent un comportement généralement compatible (e.g., Crocket, 2002). Les PGE sont subdivisées en deux groupes : d'une part les éléments de type Pt (PPGE), regroupant le platine, le palladium et le rhénium, et les éléments de type Ir (IPGE), soit l'iridium, l'osmium et le ruthénium. Les éléments du type Ir sont compatibles pendant les processus de fusion partielle. Ces éléments vont être retenus dans le manteau. Par contre, les éléments de type Pt vont s'enrichir dans les fluides et être évacués. Ainsi, le profil des concentrations en PGE dans les serpentinites va fournir une indication quant au protolite de ces roches. En effet, des compositions proche du manteau primitif et présentant un enrichissement en éléments de type Pt vont plutôt refléter une composition du coin de manteau métasomatisé tandis qu'un spectre relativement plat présentant des compositions légèrement inférieures à celles observées dans le manteau primitif va être similaire aux profils mis en évidence dans les MORBs et donc indiquer un manteau sous océanique. Les résultats obtenus par ce type d'analyses se sont avérés concluants lors de l'étude d'échantillons de serpentinites himalayennes (Guillot *et al.*, 2001, cf Annexe V). Les auteurs ont montré que les serpentinites échantillonnées dans le Tso Moriri sont issues de l'hydratation d'un coin de manteau très réfractaire, hydraté en profondeur par des fluides issus de la déshydratation de la lithosphère océanique.

Afin de déterminer le protolite des serpentinites cubaines, des analyses des concentrations en PGE ont été réalisées par K. Hattori et S. Guillot à Ottawa (Canada). Sur la figure III.3 est représenté un profil de PGE ainsi que les concentrations en nickel et rhénium pour différentes serpentinites issues de Cuba Central. Les spectres présentent des profils où les éléments de type Ir sont proches des valeurs du manteau primitif avec un enrichissement en éléments du type Pt. Ce type de profil suggère clairement que les serpentinites échantillonnées dans Cuba Central sont issues de l'hydratation des péridotites du coin de manteau qui surplombe le plan de subduction (Guillot *et al.*, 2001 ; Crocket, 2002 ; Hattori & Guillot, en prep.). Cela vaut aussi bien pour les serpentinites du massif de l'Escambray, intimement

associées aux roches basiques éclogitisées lors de la subduction de la lithosphère océanique, que pour les serpentinites de Central Cuba, représentant la matrice fortement cisailée qui emballe les éclogites.



**Figure III.3 :** Représentation graphique des concentrations en Ni, en éléments du groupe des platinoïdes (PGE) et en Re normalisées par rapport au manteau primitif (Guillot & Hattori, en prep). Les valeurs du manteau primitif sont de 1960 ppm pour le Ni et de 0.28 ppb pour le Re (McDonough & Sun, 1995). Les valeurs pour les PGE dans le manteau primitif sont 0.00725 fois celles des chondrites de McDonough & Sun (1995) : 3.55 ppb pour l'Os, 3.30 pour l'Ir, 7.32 ppb pour le Pt et 3.99 ppb pour le Pd. Elles sont similaires à celles mesurées dans le manteau par Chou *et al.* (1983).

## III.4. Etude pétrographique

### III.4.1. Les serpentinites du Massif de l'Escambray

Les trois échantillons Cu 12, Cu 24 et Cu 65, issus de l'unité éclogitique du massif de l'Escambray, sont entièrement serpentinisés et présentent tous les trois des textures de type non pseudomorphique. Les analyses chimiques révèlent des compositions proches du pôle magnésien pour les serpentines (tableau III.1) avec toutefois quelques pds% de substitution du magnésium et du silicium par de l'aluminium et du fer, essentiellement. Dans les échantillons Cu 65 et Cu 54, on notera une forte proportion de fer dans les serpentines, avec des taux d'aluminium moins élevés que dans les autres serpentines.

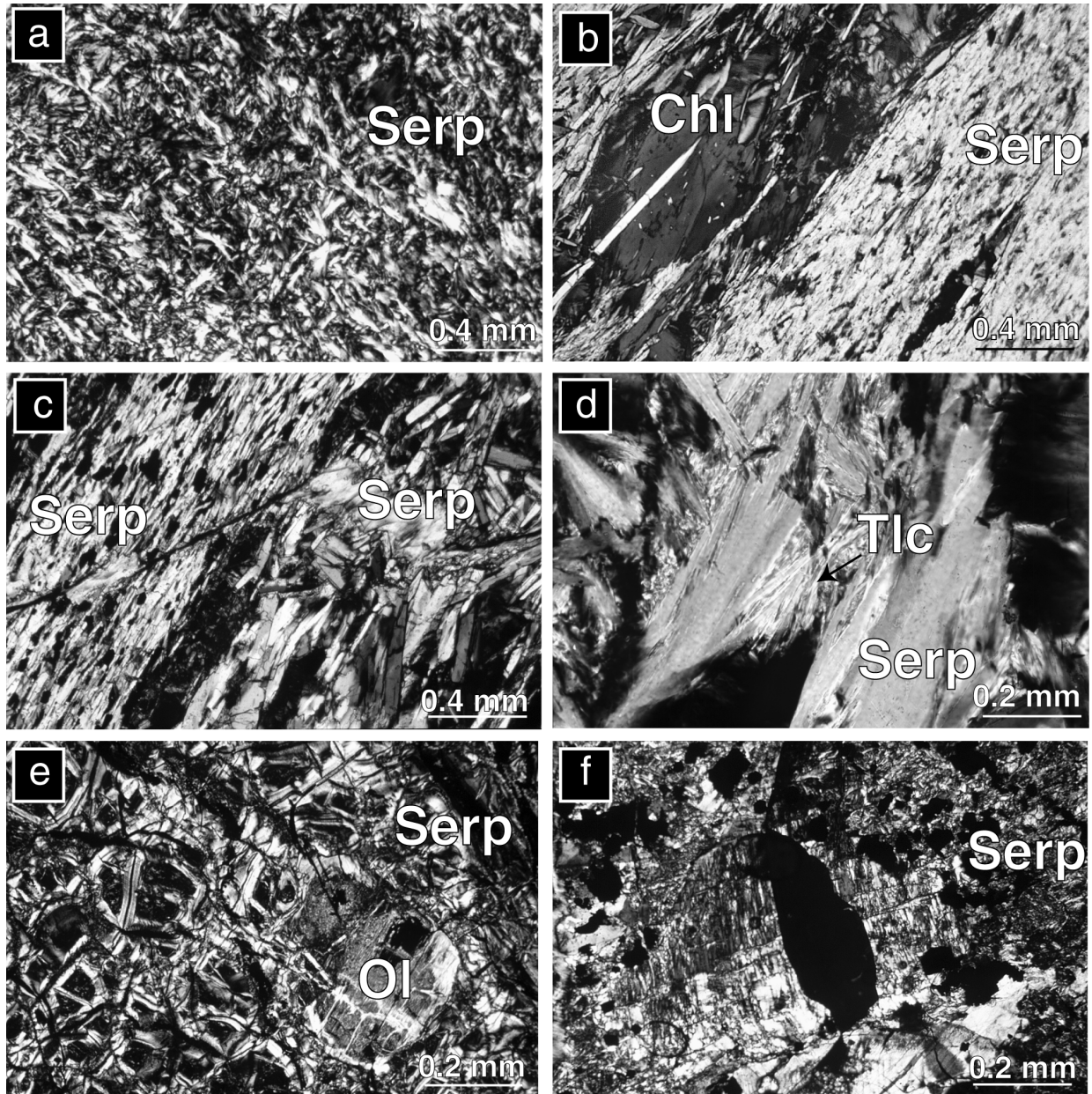
Echantillon	Cu12	Cu12	Cu24	Cu24	Cu65	Cu54	Cu51	Cu63
	atg	atg	atg	atg	atg	atg	chrs	chrs
<b>SiO<sub>2</sub></b>	41.65	41.55	42.39	41.05	41.09	42.65	42.78	41.93
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.45	3.14	2.77	2.65	2.93	1.42	0.31	0.77
<b>FeO</b>	4.15	3.65	4.28	4.02	8.30	7.56	4.06	5.20
<b>MgO</b>	37.37	37.53	37.28	37.40	33.66	35.02	36.72	37.87
<b>total</b>	86.62	85.86	86.73	86.13	85.98	86.65	86.81	85.77
<b>Atoms per formula unit</b>								
<b>Si</b>	1.96	1.97	1.99	1.99	1.99	2.04	2.06	2.01
<b>Al</b>	0.19	0.17	0.15	0.15	0.17	0.08	0.01	0.04
<b>Fe</b>	0.16	0.14	0.17	0.16	0.34	0.30	0.17	0.21
<b>Mg</b>	2.62	2.65	2.61	2.64	2.43	2.49	2.68	2.70
<b>total</b>	4.94	4.94	4.92	4.94	4.93	4.92	4.93	4.97

Les formules structurales sont calculées sur la base de 7 oxygènes équivalents

**Tableau III.1.** Analyses chimiques représentatives des serpentines dans les échantillons de Cuba obtenues par microsonde électronique (Cameca SX 100, Clermont-Ferrand, 15 kV, 10 nA). (atg: antigorite, chrs: chrysotile)

Des mesures par microspectroscopie Raman, méthode qui permet une identification rapide et sûre des différentes variétés structurales de serpentine (cf., chap. II. et Annexe I), ont révélé que l'antigorite est la variété la plus fréquente dans ces échantillons.

La serpentinite Cu 65, échantillonnée dans le dôme Ouest dans le massif de l'Escambray, est caractérisée par une texture interpénétrative typique (figure III.4.a). Les antigorites de matrice apparaissent sous la forme de lattes dont la taille varie de quelques dizaines de microns pour atteindre localement des tailles dépassant le millimètre. Cette serpentinite ne montre pas de trace de la déformation rétromorphique. En effet, les veines recoupant la texture sont rares, et les cristaux ne soulignent aucune foliation. Cette serpentinite Cu 65 a donc enregistré et préservé les conditions éclogitiques. Les serpentinites Cu 12 et Cu 24, provenant du dôme Est du massif montrent une orientation préférentielle des lattes d'antigorite, orientation qui est aussi marquée par les oxydes (Fig.III.4b). Cette foliation a aussi été reconnue dans la metabasite associée à Cu 24. L'étude pétrologique de la metabasite décrite dans les paragraphes précédents montre que cette foliation est apparue lors d'un épisode de haut degré métamorphique. Cette serpentinite a donc enregistré des conditions métamorphiques sévères mais aussi la déformation. De rares lattes d'antigorite recoupent cette foliation,



**Figure III.4.** Textures dans les serpentinites: microphotographies sous nichols croisés a) Texture non-pseudomorphique dans la serpentinite Cu 65 b) Serpentinite Cu 12 montrant des lattes d'antigorite et une veine remplie de chlorite c) Veine de serpentine tardive recoupant l'orientation préférentielle dans la serpentinite Cu 12 d) Lattes d'antigorite associées à du talc dans la serpentinite Cu 54 e) Texture pseudomorphique (maille avec au coeur préservation de l'olivine primaire) dans la serpentinite Cu 63, f) Bastite dans la serpentinite Cu 56.

suggérant une recristallisation rétrograde limitée. Les conditions de haut degré métamorphique sont donc bien préservées.

Tous les échantillons contiennent des oxydes, essentiellement des magnétites néoformées et, dans une moindre mesure, des spinelles chromifères reliques hérités du protolite. Ces spinelles survivent préférentiellement au cœur d'oxydes dont la périphérie est constituée de magnétite. De rares veines, résultant d'un épisode de déformation tardif, recoupent la foliation. Dans les serpentinites Cu 12 et Cu 24, quelques veines constituées par un mélange de chrysotile et de lizardite se sont développées lors de circulations tardives de fluides (Fig.III.4.c). Cu 24 révèle aussi localement des concentrations d'opale (silice amorphe) au sein desquelles on trouve de petits grains de diopside dans des lits individualisés suivant la même direction générale de foliation.

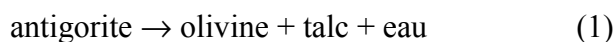
Dans le cadre de l'étude des microstructures de haute pression de l'antigorite, l'échantillon Cu 65 semble le plus approprié, les deux autres montrant une déformation importante qui peut masquer le signal HP.

#### III.4.2. Les serpentinites de la zone de Zaza

Cinq échantillons de serpentinites ont été recueillis dans cette zone (Cu 51, Cu 54, Cu 55, Cu56, et Cu 63). Aucune orientation préférentielle des minéraux n'a été observée dans ces échantillons, indiquant qu'ils n'ont pas subi ou préservé de déformation ductile. En effet, alors qu'à l'échelle de la zone, les serpentinites sont très cisailées, les échantillons ont été prélevés au sein de boudins préservés dans cette matrice déformée.

La serpentinite Cu 54 associée à des metabasites éclogitiques présente en lame mince une texture non pseudomorphique de type interpénétrative, similaire à celle observée dans l'échantillon Cu 65 du massif de l'Escambray. L'étude par microspectrométrie Raman menée sur cette serpentinite a montré que dans cet échantillon de haut degré métamorphique, l'antigorite est la variété structurale dominante. Outre l'antigorite et quelques oxydes, cet échantillon est aussi caractérisé par la présence de talc, qui semble se développer aux dépens des antigorites de matrice (Fig.III.4.d). L'apparition de talc dans des serpentinites de haut degré métamorphique peut indiquer le passage de la réaction de déstabilisation de l'antigorite (1) :





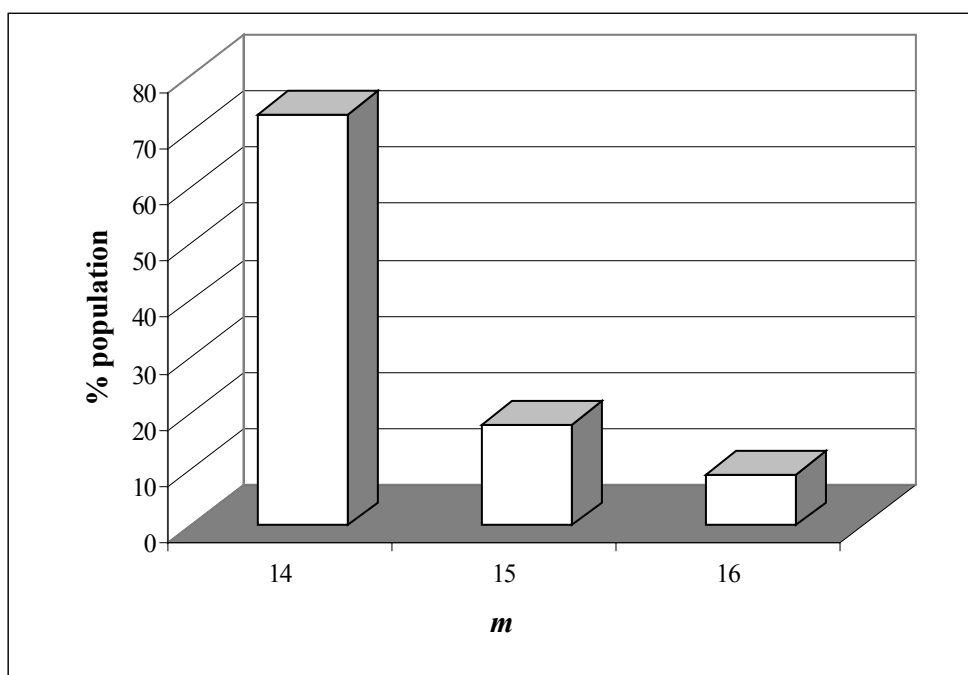
Ce passage de réaction a aussi été mis en évidence dans les serpentinites de haut degré du Tso Morari (Guillot *et al.*, 2001). De plus, cette déstabilisation de l'antigorite est en accord avec la rééquilibration réalisée sous le faciès amphibolite mise en évidence par l'étude pétrologique des metabasites associées.

Les échantillons Cu 55 et Cu 56 sont des péridotites variablement serpentinisées. Elles sont associées sur le terrain à des roches basiques métamorphisées sous des conditions de faciès amphibolitique de basse pression. Le taux de serpentinsation observé dans Cu 55 est plus faible que dans Cu 56. L'étude pétrologique de ces échantillons a révélé la présence de nombreuses olivines et pyroxènes reliques hérités du protolite. Dans ces échantillons, les zones entièrement serpentinisées présentent des textures pseudomorphiques classiques (maillée en remplacement de l'olivine, et bastite lorsque le minéral primaire est un pyroxène). Des veines de serpentines, caractérisées en microspectroscopie Raman comme étant un mélange de chrysotile et de lizardite, se développent au sein des clivages du pyroxène et dans les fractures de l'olivine. Aucune trace d'antigorite n'a été mise en évidence par la spectroscopie Raman dans ces échantillons. Les serpentinites Cu 51 et Cu 53, prélevés dans la séquence d'arc, sont presque entièrement serpentinisés et présentent des textures pseudomorphiques (Fig.III.4e et f). Quelques olivines et diopsides ont été observés. L'étude en microspectroscopie Raman indique que ces échantillons sont essentiellement constitués d'un mélange de chrysotile et de lizardite. Aucune trace d'antigorite n'a été observée dans ces échantillons.

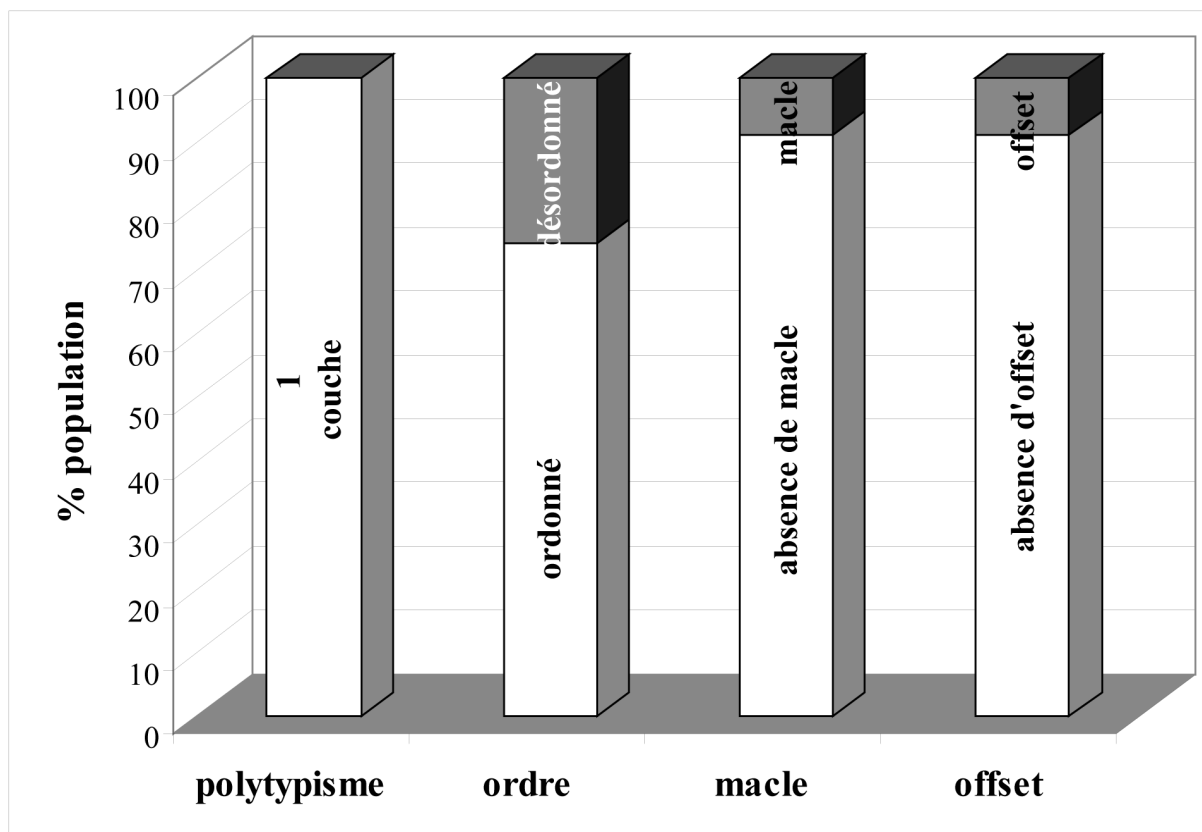
La zone de Zaza est donc caractérisée par des échantillons ayant enregistré des conditions métamorphiques moins élevées que dans le massif de l'Escambray. Certains n'ont d'ailleurs subi qu'un métamorphisme du type altération hydrothermale océanique, tel que Cu 63. L'antigorite n'a été mise en évidence que dans la serpentinite Cu 54 de la zone de Zaza qui a préservé des conditions amphibolitiques. C'est donc sur cet échantillon que sera réalisée en priorité l'étude en MET.

## III.5. Résultats de l'étude en MET et SAED

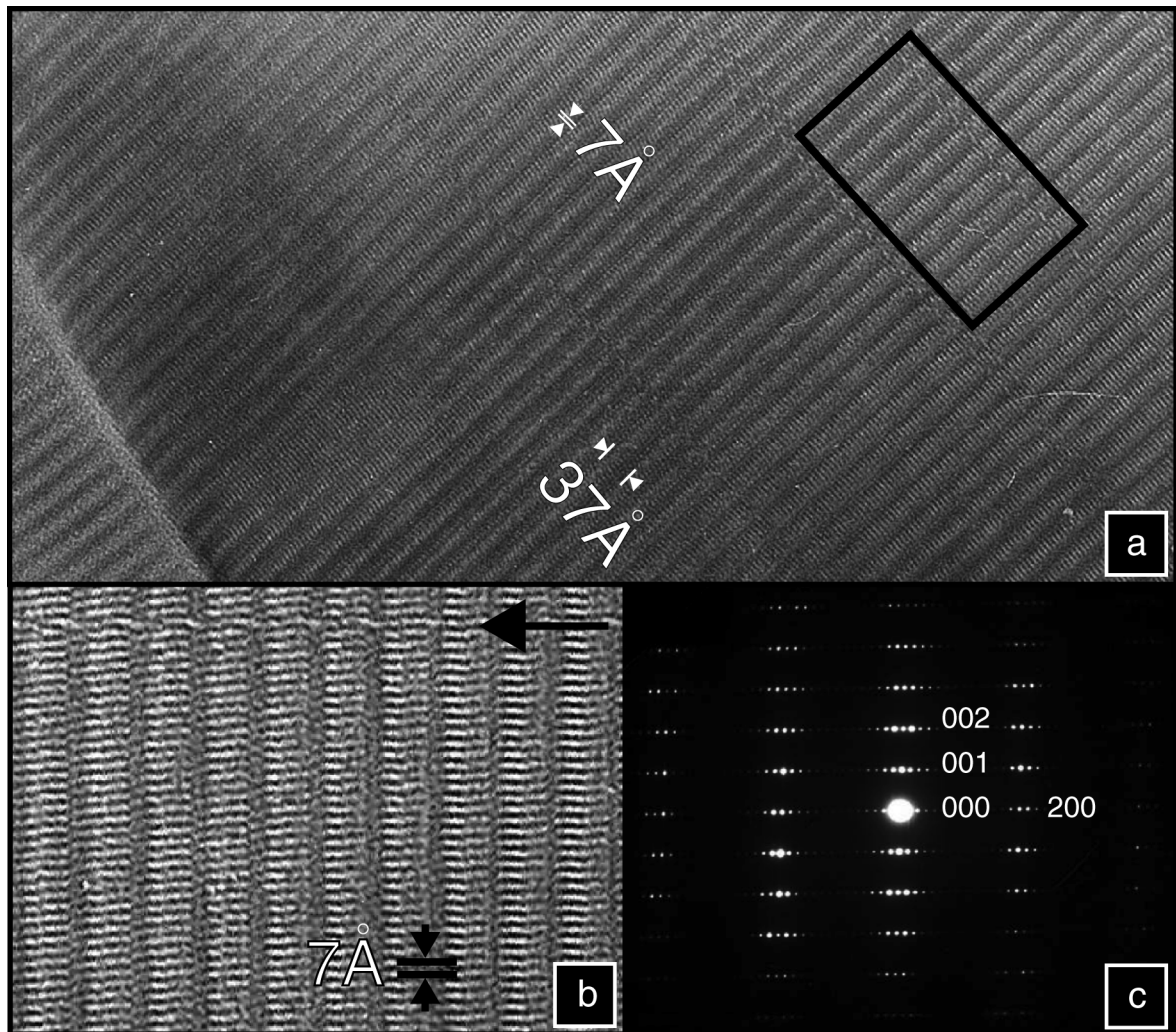
### III.5.1. Les serpentinites du massif de l'Escambray



**Figure III.5.** Histogrammes représentant la variation de la longueur d'onde de modulation (A) dans les antigorites de la serpentinite Cu 65 exprimée par le paramètre  $m$  en fonction du nombre de cas observés exprimé en pourcentage (Annexe IV)



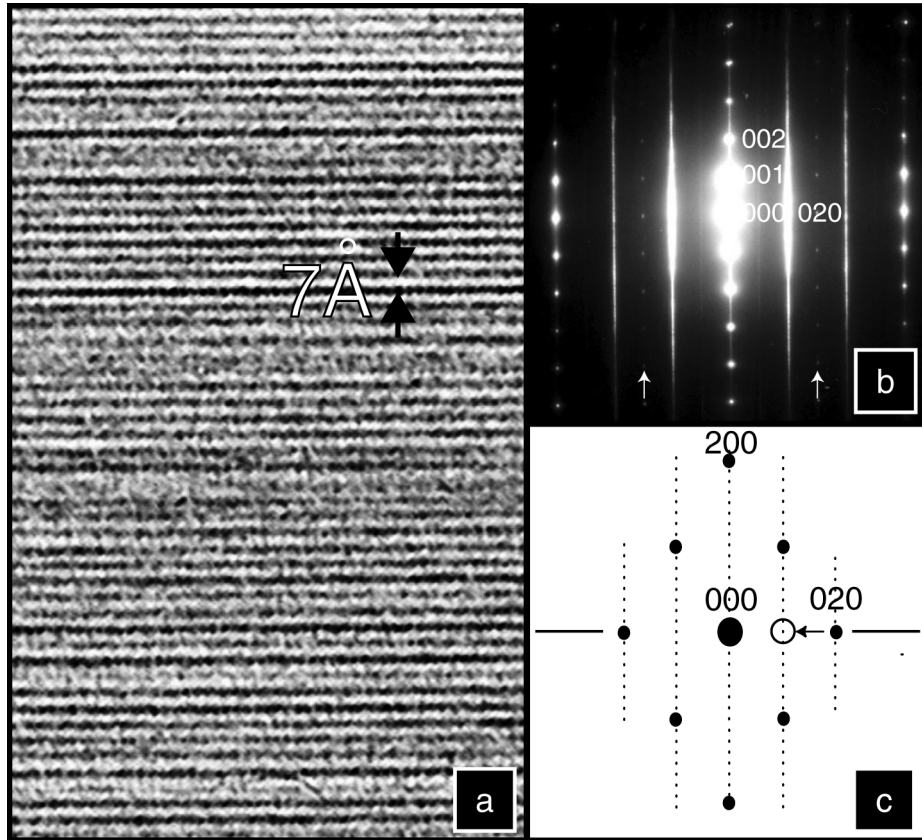
**Figure III.6.** Histogrammes représentant les proportions des différents types de microstructures dans les cristaux d'antigorite de la serpentinite Cu 65, mis en évidence lors de l'étude des clichés de diffraction (Annexe IV)



**Figure III.7.**a) Image haute résolution d'une antigorite ordonnée dans la serpentinite Cu 65 vue selon la direction  $[010]$  b) Agrandissement de la zone encadrée. c) Cliché de diffraction correspondant.

Les clichés de diffraction obtenus sur les échantillons Cu 12, Cu 24, et Cu 65 confirment que le minéral le plus commun en matrice est l'antigorite. L'étude menée sur les clichés de diffraction a permis de mettre en évidence les longueurs d'onde de modulation les plus fréquentes dans l'échantillon Cu 65. Afin d'être en accord avec le mode de notation communément utilisé pour définir la longueur d'onde de modulation, cette mesure sera donnée grâce à la valeur  $m$  (c.f., chap. I). D'après cette étude, nous voyons que la valeur de  $m$  la plus représentée dans ces cristaux correspond à  $m = 14$ , soit une longueur d'onde de modulation d'environ 35.4 Å (Fig. III.5). Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par Zussman *et al.* (1957). L'étude de ces clichés de diffraction montre aussi que les antigorites sont du type polytype à 1 couche. En effet, dans Cu 65, aucun polytype à 2 couches n'a été mis en évidence par MET (Fig. III.6). De plus, ces antigorites sont majoritairement ordonnées dans la direction d'observation [010]. En effet, aucune traînée diffuse n'affecte les taches de surstructure dans la direction  $c^*$ . De plus, toujours selon  $c^*$ , la périodicité est de 7 Å. Ces observations indiquent une séquence d'empilement parfaite à 1 couche lorsqu'on observe le cristal selon la direction [010]. De rares défauts d'empilement, tels que les macles selon (001) ont été mis en évidence dans les cristaux d'antigorite de Cu 65. L'absence de traînées diffuses affectant les taches de surstructures selon  $a^*$  indique aussi clairement que la longueur d'onde de modulation est régulière sur l'aire sélectionnée (environ 3  $\mu m^2$ ). Enfin, les satellites de surstructure sont le plus souvent parfaitement alignés avec les réflexions ( $h0l$ ) selon  $a^*$ . Cette caractéristique souligne l'absence d'offsets dans l'empilement des feuillets de l'antigorite (Spinnler, 1985). Toutefois, certains clichés de diffraction ont révélé ce type de défaut, selon les proportions montrées sur la figure III.6. Les antigorite de Cu 65 sont donc majoritairement ordonnées, avec des variations microstructurales limitées (polytypisme, polysomatisme).

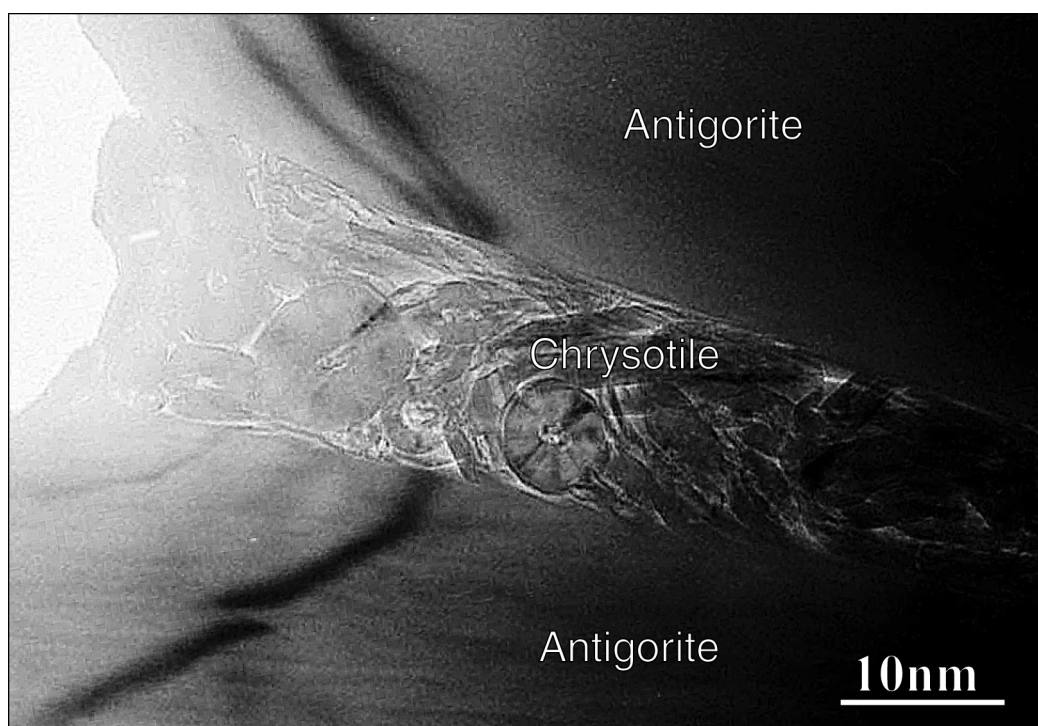
Le paramètre  $A$  peut aussi être mesuré directement sur les images de MET haute résolution (figure III.7), même si la valeur déterminée est moins précise que celles obtenues par l'étude des clichés de diffraction. La figure III.7 présente un cristal d'antigorite dont la longueur d'onde de modulation a été mesurée à 37 Å, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues d'après le cliché de diffraction associé (Fig. III.5.a). L'imagerie confirme aussi la perfection microstructurale déduite de l'étude des clichés de diffraction, avec une longueur d'onde de modulation régulière et de rares fautes d'empilement.



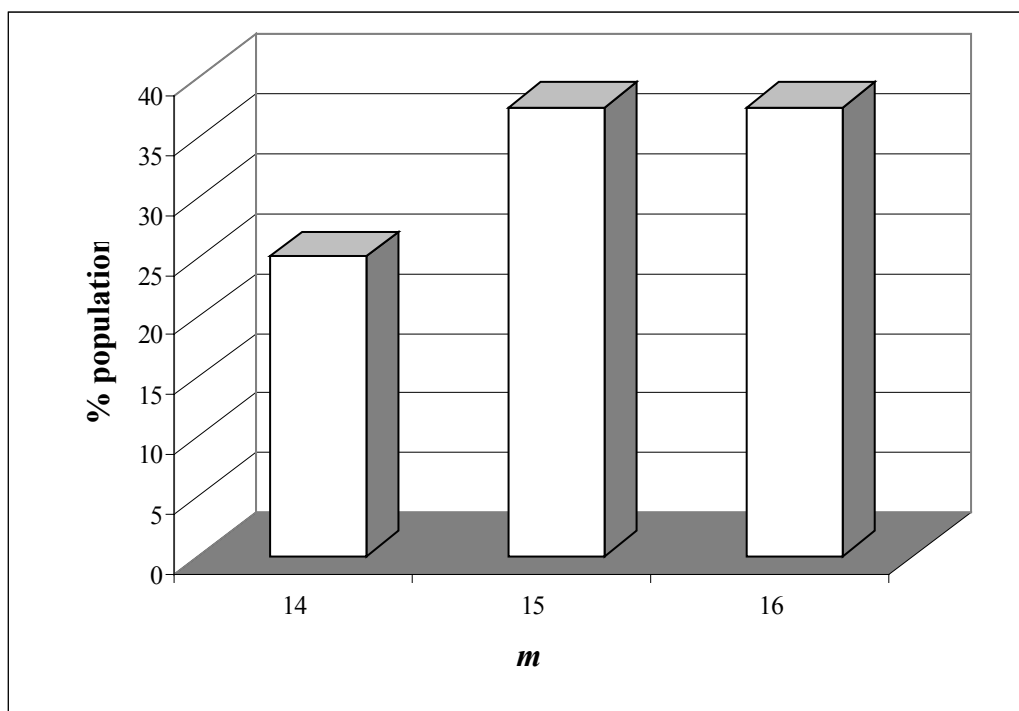
**Figure III.8.** a) Image haute résolution d'une antigorite de la serpentinite Cu 65 vue selon la direction [100]. b) Cliché de diffraction associé. Les flèches blanches indiquent les taches 03/ dues à la structure modulée. c) Espace réciproque vu dans la direction [001]. La ligne horizontale correspond à la trace de la sphère d'Ewald pour les clichés selon [100]. Les clichés sont indexés selon la maille C-centrée des serpentines. Le cercle souligne la position des taches  $0k/$  ( $l$  impair) dues à la surstructure sur la trace de la sphère d'Ewald pour les clichés [100] (ligne horizontale).

Cependant, un désordre d'empilement selon l'axe  $c^*$  quand le cristal est observé selon [100] a régulièrement été mis en évidence dans les antigorites du massif de l'Escambray. Les clichés de diffraction enregistrés selon cette direction d'observation (figure III.8) présentent des traînées intenses qui affectent les rangées latérales  $0kl$ , avec  $k \neq 3n$ . Cette singularité indique un désordre d'empilement important des feuillets, chaque feuillet semblant être déplacé de façon aléatoire de  $0$ ,  $+1/3 \mathbf{b}$  or  $-1/3 \mathbf{b}$  relativement au précédent. Ce désordre est confirmé sur l'image haute résolution (figure III.8.a). Sur ce cliché de diffraction ainsi que sur l'image haute résolution d'une antigorite observée selon la direction [100], l'aspect modulé de sa structure n'apparaît pas clairement. Toutefois, le doute n'est pas permis quant à la détermination de la variété de serpentine des taches de faible intensité apparaissent souvent à la place des réflexions interdites  $0kl$  ( $k$  impair). Ces taches n'indiquent pas de surstructure selon  $\mathbf{b}$ , mais sont la trace des réflexions de surstructure de l'antigorite qui coupent la sphère d'Ewald (figure III.8.c). Les antigorites dans ces échantillon sont donc parfaitement ordonnées selon la direction [010] et désordonnées selon [100].

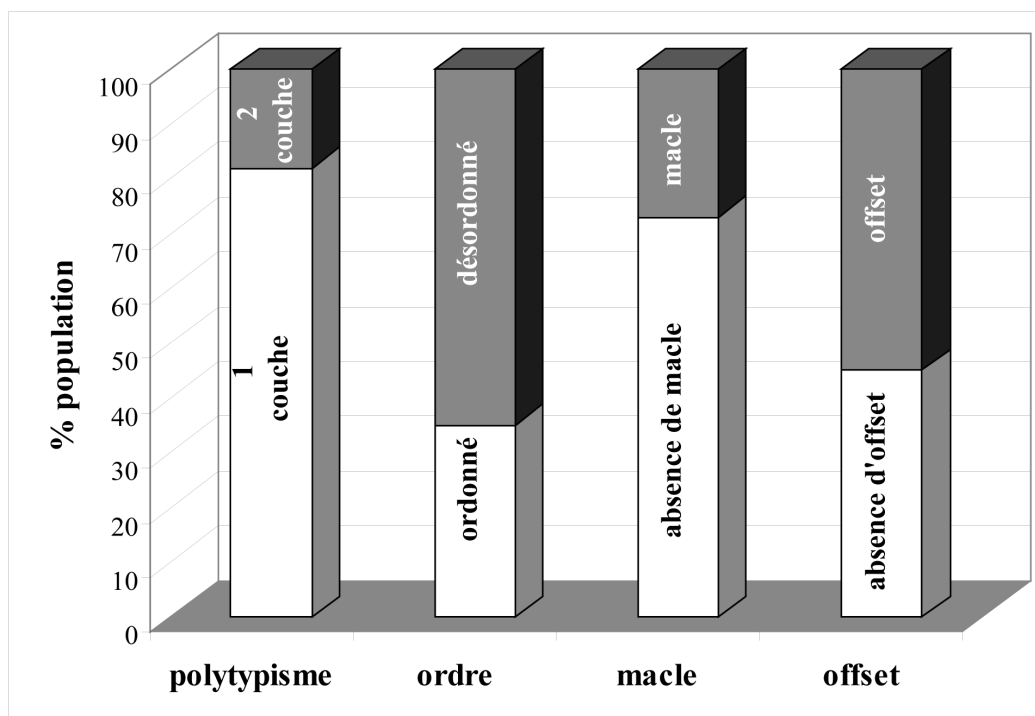
Les échantillons de l'Escambray montrent aussi des veines tardives recoupant toutes les structures précoces. Elles sont principalement constituées de fibres de chrysotile. A plus petite échelle, de telles veines peuvent aussi se développer à l'intérieur des cristaux d'antigorite (fig.III.9). Aucune relation génétique n'a pu être mise en évidence entre les deux variétés structurales.



**Figure III.9 :** Micrographie basse résolution d'une veine de chrysotile se développant à l'intérieur d'un cristal d'antigorite (échantillon Cu 65, Massif de l'Escambray)



**Figure III.10 .** Histogrammes représentant la variation de la longueur d'onde de modulation (**A**) dans les antigorites de la serpentinite Cu 54 exprimée par le paramètre  $m$  en fonction du nombre de cas observés exprimé en pourcentage Annexe IV)



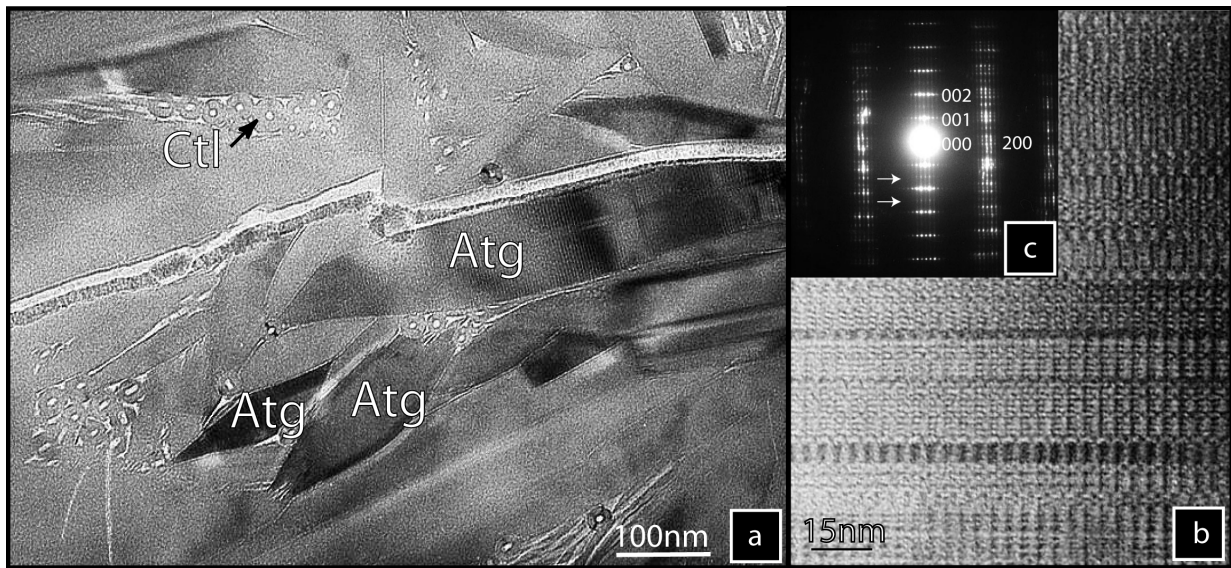
**Figure III.11.** Histogrammes représentant les proportions des différents types de microstructures dans les cristaux d'antigorite, mis en évidence lors de l'étude des clichés de diffraction (Annexe IV).

### III.5.2. Les serpentinites de la zone de Zaza

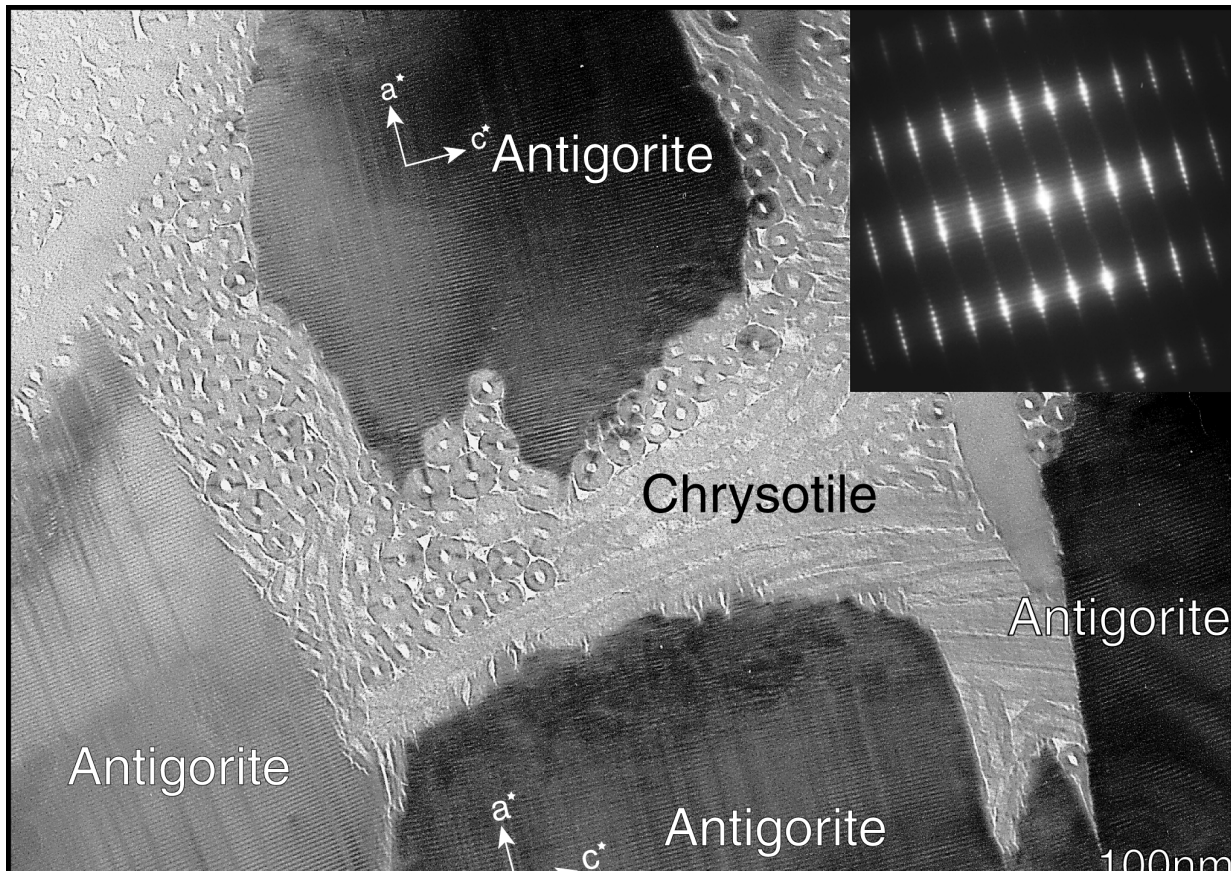
L'échantillon Cu 54, associé à une métabasite éclogitique, est principalement constitué d'antigorites. L'étude des clichés de diffraction a montré que les longueurs d'onde de modulation les plus fréquentes dans Cu 54 sont de  $m = 15$  ou  $16$ , soit des longueurs de  $38.1$  à  $40.8$  Å (Fig. III.10). La distribution des valeurs de  $m$  est plus importante dans cet échantillon amphibolitique qu'elle ne l'est dans la serpentinite éclogitique du massif de l'Escambray. La valeur de  $m$  est aussi plus élevée, c'est à dire que l'on observe une augmentation de la longueur d'onde de modulation depuis les antigorites éclogitiques jusqu'aux antigorites de plus basse pression mais plus haute température degré de la zone de Zaza. Outre ces variations de longueur d'onde d'un cristal à l'autre, aucune variation polysomatique intracristalline n'été mise en évidence dans les antigorites de l'échantillon Cu 54.

Comme le montrent aussi les histogrammes de la figure III.11, seules 35% des antigorites de matrice sont ordonnées. Le reste des cristaux d'antigorite présente du désordre lorsqu'on les observe selon  $[010]$ . La micrographie électronique III.12.b montre en effet de nombreuses fautes d'empilement, qui décalent les feuillets les uns par rapport aux autres de  $A/2$ . Une grande quantité d'offsets est aussi mis en évidence sur les clichés de diffraction issus des antigorites de Cu 54. Les cristaux de la zone de Zaza montrent ainsi une abondance de défauts supérieure à celle observée dans les échantillons du massif de l'Escambray (Fig. III.11). Ces observations confirment l'important désordre d'empilement observés sur les images haute résolution (Fig. III.12b et c.). Le type de défauts le plus fréquemment rencontré correspond à des fautes dans la séquence d'empilement des feuillets, pouvant mener à des structures très désordonnées (Fig. III.13). Dans ces cristaux apparaissent aussi des domaines à 2 couches. D'après les histogrammes de la figure III.11, une proportion d'environ 20% des cristaux d'antigorite présente ce type de polytypisme, alors que ce mode d'empilement n'a pas été observé dans les antigorites de la serpentinite Cu 65. Ce polytypisme de l'antigorite est illustré sur la figure III.12. Le cliché de diffraction montre, outre les traînées diffuses reliant les taches de diffraction  $h0l$  symptomatiques du désordre selon  $c^*$ , des renforcements de l'intensité à mi distance entre les taches  $h0l$  qui résultent du doublement de la périodicité dans cette direction. Sur les images électroniques, cela se manifeste sur les microstructures par l'apparition de domaines de périodicité à 2 couches selon la direction  $c^*$  (Fig. III.12.b). La caractérisation des échantillons à basse résolution a montré de nombreuses antigorites en forme d'amande. Viti & Mellini (1996) ont décrit cette morphologie particulière à plus grande échelle et l'ont





**Figure III.12.** a) Image MET à bas grandissement d'antigorites associées à du chrysotile dans l'échantillon Cu 54 (Zaza zone). b) Image haute résolution d'une antigorite désordonnée. c) Cliché de diffraction associé. Les flèches soulignent les réflexions de périodicité à 14.6 Å.



**Figure III.13.** Image en MET à basse résolution d'un monocrystal d'antigorite rétrotransformé en fibres de chrysotile dans l'échantillon Cu 54 (Zone de Zaza) et la cliché de diffraction associé.

interprétée comme une forme d'antigorite de veine (Fig. III.12.a.).

Les antigorites de l'échantillon Cu 54 sont fréquemment associées à du chrysotile, et dans cet échantillon, une relation génétique est visible entre les deux variétés structurales. Comme on le voit sur la figure III.13, le chrysotile semble se développer aux dépens de l'antigorite. En effet, les blocs d'antigorite, noyés dans une matrice de chrysotile, ont tous la même orientation cristallographique, suggérant qu'ils ne devaient former qu'un seul cristal avant le développement du chrysotile. Cette image ne permet cependant pas d'écarter l'hypothèse inverse selon laquelle l'antigorite se développerait aux dépens du chrysotile. Il n'y a par contre aucun argument prouvant que tel est le cas.

L'étude de la serpentinite Cu 51, échantillonnée dans la séquence d'arc, n'a pas révélé la présence d'antigorite, mais principalement de chrysotile. Dans la serpentinite Cu 63, le chrysotile associé avec de la serpentine mal cristallisée domine largement la minéralogie de l'échantillon. Localement, des relations texturales entre serpentine mal cristallisée et chrysotile sont observables. La serpentine mal cristallisée semble, dans certains cas, agir comme précurseur pour la cristallisation du chrysotile. Les échantillons Cu 55 et Cu 56 sont caractérisés par la présence de chrysotile dans les clivages et fractures des minéraux en cours de serpentinitisation. L'antigorite n'a pas non plus été mise en évidence dans ces échantillons.

## III.6. Discussion

### III.6.1. Les conditions métamorphiques

Une des difficultés fondamentales liée à l'étude des serpentinites réside dans l'évaluation des conditions métamorphiques subies par ces roches. Cet état de fait s'avère particulièrement problématique lors de l'étude des serpentinites en zone de subduction. Dans ce type de contexte, l'antigorite est stable sur une large gamme des conditions de pression et de température atteintes pendant l'enfouissement et l'exhumation (Fig. III.1). Résultant de l'absence quasi-systématique de minéraux métamorphiques associés tels que l'olivine ou l'enstatite, il n'existe dans ces conditions de HP-BT aucun géothermomètre ou géobaromètre fiable pouvant être appliqué à ce type de roche. De ce fait, les relations de terrain et le choix des échantillons deviennent particulièrement importants pour ce type d'étude.

Dans le massif de l'Escambray, les serpentinites ainsi que les metabasites échantillonnées sont associées au sein des mêmes lentilles emballées dans la matrice de métasédiments. De plus, la serpentinite Cu 24 montre la même foliation que celle mise en évidence sur l'éclogite associée. Ces observations suggèrent que les serpentinites et les metabasites associées partagent la même histoire métamorphique, comme c'est le cas par exemple dans les terrains à schistes de Catalina (Bebout & Barton, 1989). Si l'enregistrement d'une même histoire métamorphique est mise en évidence par le type d'association sur le terrain, ou la foliation métamorphique commune, la préservation de ces conditions dans les serpentinites est moins évidente. En effet, les serpentinites sont des roches considérées comme faibles, avec une viscosité d'environ  $10^{19}$  Pascal et une densité de l'ordre de  $2650 \text{ kg.m}^{-3}$  (De Bremond *et al.*, 1999). C'est d'ailleurs en partie en raison de cette faiblesse, liée à l'association intime avec les roches de haute pression, que les serpentinites font un bon candidat pour les processus d'exhumation (Guillot *et al.*, 2000 ; 2001 ; Schwartz *et al.*, 2001). Cependant, les métasédiments, qui emballent les boudins de serpentinites et de metabasites éclogitiques sont aussi mécaniquement faibles (viscosité  $\sim 10^{18}$  et densité  $\sim 2600$ ). Ces deux types de roches présentent donc des caractères mécaniques du même ordre de grandeur, les sédiments étant cependant légèrement plus faibles. En considérant la faiblesse mécanique de la matrice de métasédiments environnante et l'absence de rétro-morphose dans les metabasites éclogitiques, les serpentinites de l'Escambray ont certainement été préservées de la rétro-morphose. De ce fait, il est possible de proposer que les serpentinites échantillonnées dans la zone III (unité éclogitique) du massif de l'Escambray ont enregistré et préservé des conditions éclogitiques.

Dans la zone de Zaza, les associations serpentinites – metabasites sont d'un autre ordre. Dans cette zone, les serpentinites emballent les metabasites. Ce type d'association a aussi été observé sur d'autres sites, comme par exemple dans le massif éclogitique de Erro-Tobbio (Massif de Votri, Italy) (Scambelluri *et al.*, 1995; Hermann *et al.*, 2000) ou dans le massif éclogitique du Monviso (Alpes occidentales, Italie) (Schwartz *et al.*, 2001). Elle indique clairement que les serpentinites et les metabasites partagent une histoire métamorphique au moins en partie commune. Les serpentinites de la zone de Zaza emballent les lentilles d'éclogites préservées. La situation est donc similaire à celle observée dans le massif de l'Escambray, si ce n'est que les serpentinites correspondent à la matrice mécaniquement faible qui emballe les metabasites éclogitiques, plus compétentes. En conséquence, les serpentinites de la zone de Zaza ont été sévèrement affectées plus sévèrement par la rétro-morphose que les serpentinites provenant du massif de l'Escambray. La serpentinite Cu 54 étant intimement

associée à des éclogites ayant été en partie rétrotransformées sous des conditions amphibolitiques, elle a dû largement recristalliser pendant le réchauffement et a probablement largement enregistré cet épisode de l'histoire métamorphique.

Les échantillons Cu 55 et Cu 56 ont eux aussi enregistré les conditions métamorphiques que les amphibolites auxquelles ils sont associés. En effet, la préservation des textures pseudomorphiques et l'abondance des minéraux préservés de la serpentinisation implique l'absence d'une importante augmentation du degré métamorphique qui se serait manifesté lors d'un enfouissement important. Enfin, Cu 51 et Cu 63, associés à la séquence d'arc, n'ont subi qu'une altération hydrothermale de bas degré.

#### III.6.2. Corrélations entre les conditions métamorphiques et les microstructures

Les échantillons qui ont subi des conditions éclogitiques (Cu 12, Cu 24 et Cu 65 issus du massif de l'Escambray, et Cu 54 provenant de la zone de Zaza) sont caractérisés par des textures non pseudomorphiques et l'antigorite est la variété structurale dominante. Dans les échantillons de bas degré métamorphique (Cu 51, Cu 55, Cu 56, Cu 63 provenant de la zone de Zaza), des textures pseudomorphiques constituées d'un mélange de chrysotile, de serpentine mal cristallisée, et rarement de lizardite qui sont mis en évidence. Le diagramme de phase des serpentines (Fig. III.1) prédit l'apparition d'antigorite dans les échantillons amphibolitiques (Evans *et al.*, 1976; Berman *et al.*, 1986). Cependant, les échantillons Cu 55 et Cu 56 ne montrent que du chrysotile avec un peu de lizardite. L'absence d'antigorite pourrait être expliquée par un important taux d'aluminium dans les serpentines. En effet, d'après les travaux de Caruso & Chernosky (1979), un fort taux d'aluminium dans la lizardite tend à augmenter son champ de stabilité dans le système MASH ( $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ). En fait, pour une composition du type  $\text{Mg}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  (environ 9 pds% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sa stabilité thermique est supérieure à celle de l'antigorite dans la gamme des basses pressions. Cette tendance à la formation de la structure plane de serpentine avec l'augmentation de température a aussi été montrée par Mellini (1982) sur des lizardite-1T fortement substituées en aluminium. Grauby *et al.* (1998) ont observé sous des conditions de pression faibles que l'addition d'aluminium dans des serpentines synthétisées à partir de gels tend à stabiliser la variété plane, c'est à dire la lizardite. Cependant, les compositions chimiques des serpentines de la zone de Zaza ont révélé un pourcentage d'aluminium inférieur à 1 pds% (tableau III.2). Ce taux d'aluminium est insuffisant pour expliquer l'absence d'antigorite dans les serpentinites

amphibolitiques. De plus, l'aluminium stabilise la lizardite, alors que l'échantillon est essentiellement constitué de chrysotile, la variété cylindrique. Donc, dans la mesure où l'antigorite n'a été identifiée que dans les échantillons de haut grade, il semblerait que la pression puisse aussi jouer un rôle dans l'apparition des différentes variétés structurales de serpentines en matrice, même si ce facteur ne semble pas être déterminant dans le diagramme de stabilité proposé par Berman *et al.* (1986). Cette conclusion est en accord avec les travaux récents de Wunder *et al.* (1997, 2001). Les auteurs sont les premiers à être parvenu à synthétiser de l'antigorite purement magnésienne à partir de mélanges stoechiométriques. La pression minimale sous laquelle ils sont parvenus avec succès à obtenir de l'antigorite est de 10 kbars. Iishi & Saito (1973) ont reporté la synthèse d'antigorite sous des conditions de 1.8 kbar et 500°C, mais ils ont effectué leurs expériences à partir de mélanges non stoechiométriques, et ces expériences n'ont pu être reproduites par la suite. Il n'existe pas actuellement à ma connaissance de synthèse réussie d'antigorite à basse pression, et ce en dépit de nombreuses tentatives, dont une au cours de ce travail.

Les données de terrains ainsi que l'étude pétrologique de l'ensemble des échantillons permet de distinguer, parmi les serpentinites éclogitiques, des serpentinites préservées et des serpentinites rétro-morphosées. Les serpentinites du massif de l'Escambray, préservées de la rétro-morphose par les métasédiments qui les emballent, sont essentiellement constituées d'antigorites. Ces dernières se présentent sous forme de lattes et l'étude en MET sur la serpentinite Cu 65 préservée de la déformation a seulement révélé de rares défauts affectant les microstructures. Des fibres de chrysotile sont observées localement, mais leur abondance est faible, et elles se cantonnent principalement à l'intérieur de microveines. D'un autre côté, la serpentinite éclogitique de la zone de Zaza, affectée lors du trajet rétrograde par un réchauffement, est caractérisée par des antigorites qui présentent un fort taux de défauts microstructuraux (dislocation de modulation, fautes d'empilement). De plus, leur morphologie en amande a déjà été décrite macroscopiquement par Viti & Mellini (1996) dans des veines de l'île d'Elbe. Donc, l'antigorite semble enregistrer des variations métamorphiques par élimination des défauts microstructuraux avec l'augmentation de degré métamorphique. Les variations polysomatiques intracristallines, observées dans les antigorites de bas degré métamorphique (Mellini *et al.*, 1987 ; Viti & Mellini, 1996) ne sont observées dans aucun des cristaux d'antigorite étudiés au cours de cette étude. Il semble donc que le désordre polysomatique soit le premier à être oblitéré lors de l'augmentation des conditions métamorphiques.

Cette diminution du désordre structural a aussi été observé dans d'autres phyllosilicates (Jullien *et al.*, 1996). Ces travaux ont montré que la cookeite (chlorite) est parfaitement ordonnée sous des conditions de faciès schistes bleus alors qu'elle est désordonnée sous des faciès de basse pression. Des résultats similaires ont été proposés pour le talc et sur des chlorites ferromagnésiennes (Jullien, 1995). L'auteur suggère que la compression de la structure est accompagnée par une mise en ordre des microstructures, produisant des séquences ordonnées qui seraient plus compactes, et donc plus stables. Les matériaux carbonés, communs dans les métasédiments enregistrent aussi l'augmentation des conditions métamorphiques par une organisation microstructurale croissante (Rietmeijer & Mackinnon, 1985 ; Beyssac *et al.*, 2002a et b).

Cette mise en ordre avec la pression est une tendance établie à partir d'une étude en MET. De part sa nature, la METHR ne permet pas d'être véritablement représentatif. Il manque toujours à l'heure actuelle une méthode pouvant permettre une estimation quantitative du désordre dans les antigorites à une échelle macroscopique. Des tentatives en diffraction des rayons X ont échoué, essentiellement en raison de problèmes d'orientation préférentielle et de mélange avec d'autres phases. Beyssac *et al.* (2002a et b) utilisent la spectroscopie Raman pour déterminer le degré d'organisation au sein des matériaux carbonatés. Cette méthode n'est pas applicable pour les serpentines, car les spectres sont fortement convolués, en raison de la complexité cristallographique de ces minéraux.

Etablir des corrélations entre les microstructures de l'antigorite et les conditions métamorphiques a déjà été tenté par Mellini *et al.* (1987) et, indirectement, par Wunder *et al.* (2001). Ces travaux ont montré une diminution de la longueur d'onde de la modulation avec la température. Or, dans les échantillons de Cuba, il semble que les antigorites de plus haute température présentent les longueurs d'onde de modulation les plus grandes que les antigorites de plus basse température ( $m \sim 15/16$  pour Cu 54 alors que  $m \sim 14$  pour Cu 65). Toutefois, Uehara & Kamata (1994) ont décrit une antigorite naturelle avec une grande modulation ( $m = 23$ , soit une longueur d'onde de 60 Å) formée sous les conditions du faciès pumpellyite-actinolite. Les auteurs ont aussi évoqué l'importance du rôle de la composition chimique (taux de substitution) sur la longueur d'onde de la modulation. Cela implique que la longueur d'onde de la modulation n'est pas seulement dépendante de la température, mais aussi de la chimie. Cela rend donc la détermination du degré métamorphique en fonction de la longueur d'onde

assez ambiguë. De plus, Viti & Mellini (1996) ont reporté une grande variabilité de la longueur d'onde de l'antigorite, ayant cristallisé dans des veines, sans qu'il existe aucune relation avec le degré métamorphique. Donc, toutes ces observations suggèrent l'absence de corrélation claire entre la longueur d'onde de modulation et le degré métamorphique.

#### III.8. Conclusion

Dans la partie centrale de Cuba, différentes unités métamorphiques, dont les conditions estimées varient entre le faciès éclogitique et un métamorphisme de bas degré, caractérisent ce contexte de paléozone de subduction. L'antigorite est la variété structurale dominante dans les serpentinites de haut degré métamorphique, mais n'apparaît pas dans les échantillons amphibolitiques, malgré des températures suffisantes pour voir apparaître cette variété structurale (Berman *et al.*, 1986). La pression semble donc jouer un rôle dans l'apparition des différentes variétés structurales de serpentines. Dans la serpentinite de haut degré (massif de l'Escambray), les résultats de l'étude en MET montrent que les cristaux d'antigorite issus de la serpentinite préservée de la déformation sont caractérisés par un faible taux de défauts structuraux. Lorsque la rétro-morphose affecte la serpentinite (zone de Zaza) et qu'elle enregistre des conditions de plus basse pression, les microstructures de l'antigorite présentent de nombreuses fautes. Nous proposons donc que l'enregistrement d'un degré métamorphique HP-BT croissant dans les serpentinites se manifeste par l'élimination des défauts. Toutefois, une caractérisation plus systématique de serpentinites naturelles est nécessaire pour valider ou au contraire invalider cette tendance. De plus, d'autres facteurs, tels que le rapport fluide-roche, les cinétiques de réaction, la déformation ou encore les mécanismes de croissance cristalline peuvent aussi influencer l'apparition des serpentines et doivent être étudiés.

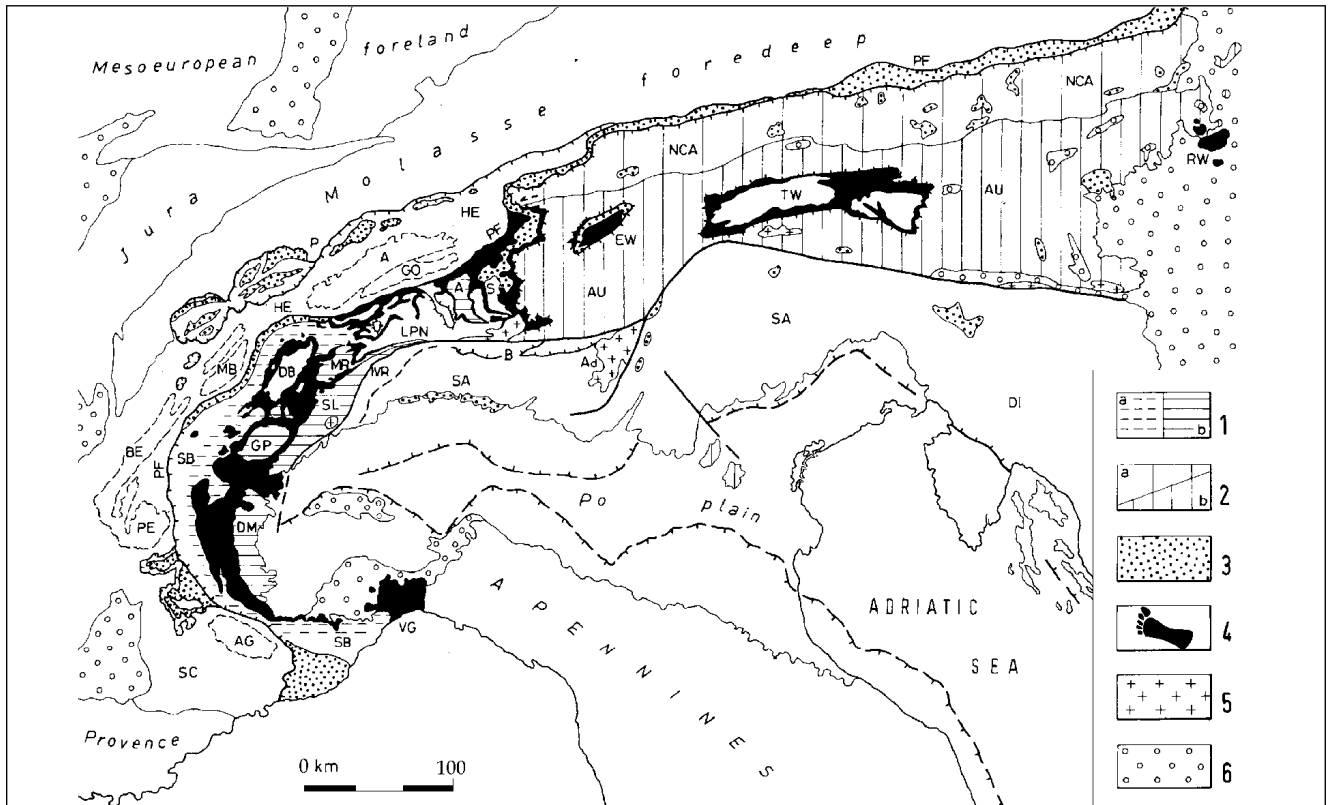
### IV.1. Introduction

Le chapitre précédent a permis d'établir sur les serpentinites de Cuba une tendance selon laquelle les microstructures des antigorites s'organisent avec le degré de métamorphisme. A l'issue de ce travail demeurent un certain nombre de points à éclaircir. D'une part, peut-on généraliser cette propension à l'organisation dans tous les contextes HP-BT, et ainsi utiliser cet outil comme géothermomètre et/ou géobaromètre ? D'autre part, si cette tendance est généralisable, quelles sont les conditions limites entre ordre et désordre, et quelles sont les modalités de cette mise en ordre ? Pour répondre à ces questions, nous avons choisi d'échantillonner des serpentinites dans des sites privilégiés au sein du massif alpin, qui est considéré comme la chaîne de montagne la mieux étudiée.

Nous avons vu que les serpentinites sont des roches très répandues dans les domaines convergents, et particulièrement dans les chaînes de collision (e.g., Compagnoni *et al.*, 1980 ; Belluso *et al.*, 1994 ; Scambelluri *et al.*, 1995 pour les Alpes, Zang & Liou, 1994 ; Guillot *et al.*, 2000 ; 2001 pour l'Himalaya, Meradisi & Carswell, 1989 pour le Massif Central par exemple). Dans le cas de la chaîne alpine, les serpentinites sont très fréquentes et elles sont particulièrement abondantes dans les Alpes internes (Blake *et al.*, 1995 ; Schwartz *et al.*, 2001). Outre cette profusion d'échantillons, le domaine alpin présente l'intérêt d'être extrêmement bien connu, que ce soit en terme structural ou du point de vue thermobarométrie des diverses unités qui constituent la chaîne. Le massif du Monviso est un bon exemple d'association entre serpentinites et roches métamorphiques de HP-BT. Les conditions métamorphiques, variées à l'échelle du massif, montrent un gradient de pression pour des variations de température relativement limitées. Un tel échantillonnage a été choisi dans le but de préciser le comportement des serpentines en fonction du gradient métamorphique, en mettant un accent sur l'influence de la variation de pression.

Sur chaque échantillon a été menée une étude pétrologique minutieuse, destinée à mettre en évidence des critères de HP à l'échelle de la microscopie optique, mais aussi à sélectionner les échantillons les plus intéressants, c'est à dire ceux qui ont le moins subi la rétro-morphose. Ensuite, cette étude s'est poursuivie par la multiplication des observations en MET, permettant de mettre en évidence les microstructures induites par des conditions du métamorphisme régional de HP-BT.





**Figure IV.1:** Carte tectonométamorphique et sédimentaire des Alpes.

- 1- Métamorphisme des unités continentales des Alpes occidentales et centrales: a. schistes bleus; b. éclogitique.
- 2- Métamorphisme des unités orientales austro-alpines (socle et couverture): a. faible; b. schistes verts à faciès amphibolitique.
- 3- Flysch crétacé à éocène
- 4- Unités ophilitiques indifférenciées
- 5- Principaux plutons oligocènes le long de la faille périadriatique
- 6- Bassins oligo-miocènes.

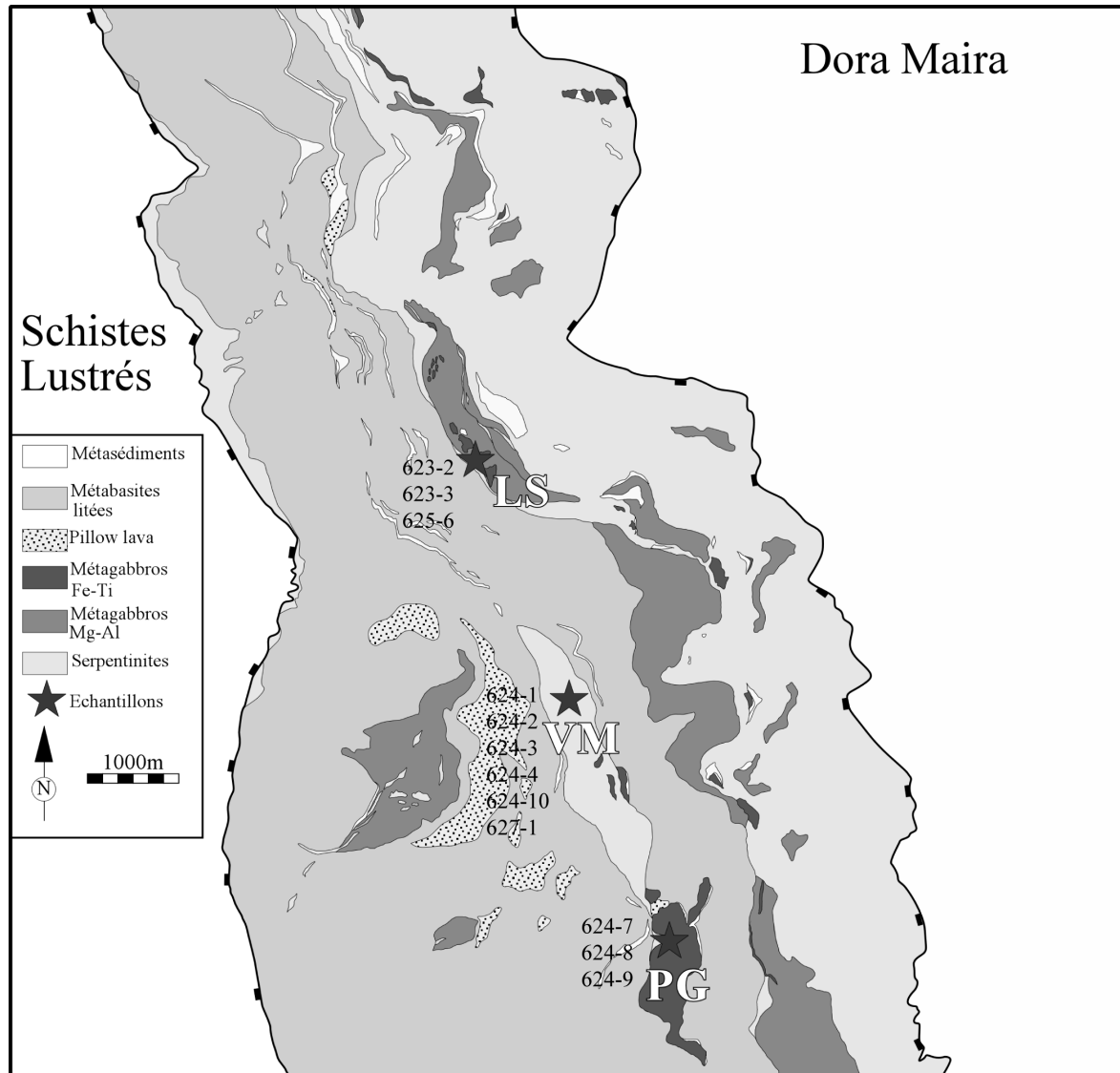
A- nappe de l'Adula; Ad- Adamello; AU- nappes austro-alpine orientales de socle et de couverture; B- Bergell; D- Dinarides EW/TW/RW- fenêtres de l'Enganide, des Tauern et de Rechnitz; HE- unités ultra-helvétiques, helvétiques et dauphinoises; LPN- nappes penniques inférieures; MR/GP/DM/S; Mont Rose, Grand Paradis, Dora Maira et Suretta; NCA- Alpes calcaires septentrionales; PF- front pennique; SA- sud alpin; SB- nappe du Grand St Bernard; SC- chaînes subalpines; SC/DB- nappes occidentales austro-alpine Sesia Lanzo et Dent Blanche. (Schwartz, 2000; modifiée d'après Polino *et al.*, 1990)

## **IV.2. Contexte géologique et localisation des échantillons**

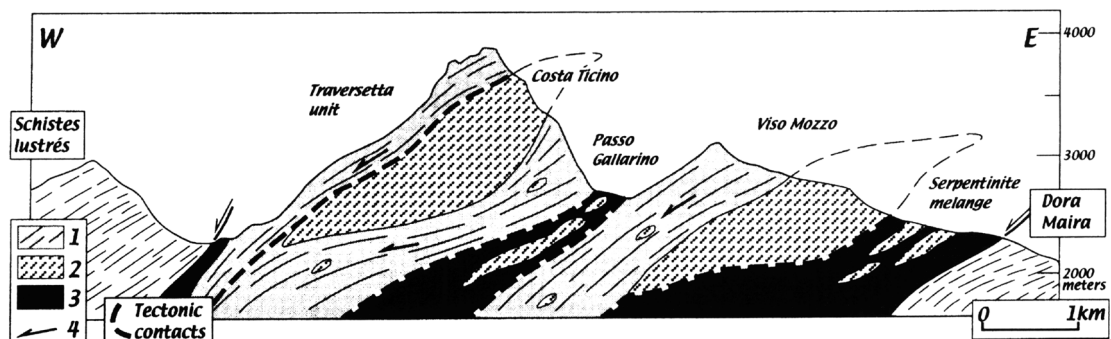
### **IV.2.1. Les Alpes**

Longues de 400 km, les Alpes occidentales dépassent les 4000 m dans le massif des Ecrins-Pelvoux et culminent au Mont-Blanc, à près de 5000m. Les structures alpines, qui résultent de la collision entre la plaque Européenne et le promontoire Apulien au début du Tertiaire, correspondent à un contexte de paléozone de subduction. En effet, ce rapprochement des deux lithosphères continentales a entraîné la fermeture du domaine océanique majeur qu'était la Téthys Alpine, ou domaine Ligure, ou Liguro-piémontais. L'histoire géologique alpine présente un cycle orogénique "quasiment" complet. Au Trias, un épisode de distension intra continentale se traduit par le rifting et l'océanisation du domaine océanique Téthys-Ligure (Lemoine, 1980 ; Polino *et al.*, 1990 ; Lagabrielle & Cannat, 1990). Ce domaine va ensuite être fermé par subduction de la lithosphère océanique (Ernst, 1973 ; Ernst & Dal Piaz, 1978) mais aussi de portions d'origine apulienne (Dal Piaz, 1972 ; Chopin, 1984 ; Lardeaux & Spalla, 1991). Cette subduction fait place à l'Eocène à l'entrée en subduction de la marge passive européenne sous l'Apulie (Chopin, 1984 ; Lardeaux & Spalla, 1991). La collision s'amorce à l'Eocène inférieur et correspond au raccourcissement des deux marges. Il aboutira à la structure telle que nous la connaissons aujourd'hui, c'est à dire un empilement de nappes et d'écailles. La structure alpine actuelle est le résultat de multiples phases tectoniques compressives dont la dernière s'est produite vers la fin du Miocène. Des travaux récents ont toutefois montré l'existence d'une importante tectonique extensive syn-convergence affectant les zones internes (e.g., Ballèvre *et al.*, 1990; Merle & Ballèvre, 1994; Agard, 1999 ; Schwartz, 2000).

Les Alpes occidentales correspondent donc à un ensemble de nappes et d'écailles d'affinités diverses et très déformées. Deux ensembles structuraux majeurs se distinguent dans les Alpes occidentales, avec d'une part, la zone externe correspondant à la croûte Européenne et sa couverture para-autochtone, peu ou pas affectée par le métamorphisme alpin, et d'autre part les zones internes constituées par la juxtaposition d'unités lithologiques contrastées et fortement métamorphiques (Fig. IV.1).



**Figure IV.2. :** Carte lithologique de la partie centrale du Massif du Monviso (Schwartz *et al.*, 2000). Les numéros d'échantillons sont portés sur la carte, leur localisation étant figurée par les étoiles.  
LS : Lago Superiore, PG : Passo Gallarino, VM : Viso Mozzo



**Figure IV.3.** Coupe Ouest – Est du massif ophiolitique du Monviso montrant les différentes unités avec les unités éclogitiques emballées dans les serpentinites (Schwartz *et al.*, 2001)

### IV.2.2. Le massif ophiolitique du Monviso : contexte géologique et localisation des échantillons

Le complexe ophiolitique du Monviso est un élément majeur de la zone piémontaise (fig. IV.2). Il présente des unités ayant préservé l'un des meilleurs enregistrements de la subduction alpine. Constitué par l'imbrication de lames kilométriques de lithosphère océanique, issues du bassin liguro-piémontais, il forme un ensemble d'unités surmontant les unités continentales de Dora-Maira. Ce massif ophiolitique est séparé des unités piémontaises métamorphisées dans le faciès schistes bleus et des unités continentales éclogitiques du massif de Dora Maira à l'Est et à l'Ouest respectivement par deux failles normales soulignées par des serpentinites (e.g., Ballèvre *et al.*, 1990).

Dans l'unité du Monviso, les éléments basiques et ultrabasiques sont beaucoup plus abondants que les métasédiments. Lithologiquement, le massif du Monviso est constitué de métagabbros associés à des metabasaltes. Les serpentinites y sont aussi particulièrement abondantes, puisqu'elles représentent environ 40% du volume total (Schwartz *et al.*, 2001). Elles sont souvent associées à des niveaux discontinus de Schistes Lustrés et les métagabbros, plus compétents, s'y trouvent fréquemment boudinés.

L'évolution métamorphique du massif du Monviso est connue. De nombreuses études ont mis en évidence des conditions métamorphiques contrastées à l'échelle du massif (Lombardo *et al.*, 1978 ; Nisio & Lardeaux., 1987 ; Blake *et al.*, 1995 ; Fernandez, 1997 ; Messiga *et al.*, 1999 ; Schwartz *et al.*, 2000). Cette évolution se caractérise par la succession de faciès éclogite-schistes bleus-schistes verts. Au sein du Monviso, trois sites ont été étudiés, chacun caractérisé par des conditions métamorphiques propres : l'unité du Lago Superiore, l'unité du Passo Gallarino et l'unité du Viso Mozzo (Fig. IV.2). En effet, l'unité ophiolitique du Monviso est en fait un ensemble de roches basiques et ultrabasiques échantillonnées le long du plan de subduction entre 30 et 80 km de profondeur (Blake *et al.*, 1995 ; Messiga *et al.*, 1999 ; Schwartz *et al.*, 2000 ; 2001). Les conditions PT décroissent depuis la base de l'édifice ophiolitique jusqu'à son sommet. Chaque sous unité est séparée par des failles normales dans le faciès des schistes verts qui sont soulignées par des serpentinites (Fig. IV.3). L'unité du Lago Superiore n'est pas représentée sur la coupe de la figure IV.3. Structuralement, l'unité du Viso Mozzo est intermédiaire entre les unités du Passo Gallarino, à l'Est, et l'unité du Lago Superiore, à l'Ouest (Schwartz *et al.*, 2001).

L'unité du Lago Superiore, au Nord-Est du massif, est l'unité qui a enregistré les conditions les plus sévères. Messiga *et al.* (1999) ont estimé des conditions maximales atteignant 24 kbars pour  $620 \pm 50^\circ\text{C}$ . Schwartz *et al.* (2000) reportent un champ P-T de  $19 \pm 2$  kbars et  $580 \pm 40^\circ\text{C}$  pour des roches basiques provenant d'un site plus au sud dans l'unité du Lago Superiore. Le Passo Gallarino est le site plus au sud parmi les trois unités étudiées. Le champ P-T qui lui est attribué correspond à  $12 \pm 3$  kbars pour des températures de  $450 \pm 40^\circ\text{C}$ . Les conditions estimées dans l'unité du Viso Mozzo sont de  $12 \pm 2$  kbars et  $460 \pm 30^\circ\text{C}$  (Schwartz *et al.*, 2001). L'agencement de ces trois sites tel que nous l'avons décrit ci dessus, suggérerait que l'unité du Viso Mozzo aurait enregistré des conditions de métamorphisme intermédiaire entre les conditions enregistrées dans le Lago Superiore et le Passo Gallarino. Néanmoins, les conditions métamorphiques enregistrées dans ces deux unités sont similaires. Les conditions éclogitiques sont donc très contrastées au sein du Monviso (Blake *et al.*, 1995 ; Messiga *et al.*, 1999 ; Schwartz *et al.*, 2000). Par contre, une homogénéité apparaît lors du trajet rétro-morphique, suggérant une histoire commune à partir du faciès des schistes bleus, et donc une juxtaposition des unités lors de cet épisode (Schwartz *et al.*, 2000).

Des serpentinites provenant de ces trois unités ont été échantillonnées pour cette étude. Leur localisation est présentée sur la figure IV.2. Cet échantillonnage s'inscrit dans un domaine de pression et de température couvrant une large gamme des conditions physiques rencontrées dans la partie supérieure des zones de subduction (e.g., Peacock, 1991). Toutefois, même lorsqu'il s'agit des serpentinites du Viso Mozzo et du Passo Gallarino, nous restons tout de même dans un domaine de métamorphisme élevé (transition schistes bleus – éclogite). L'intérêt majeur de cet échantillonnage est de, en observant ces serpentinites à diverses échelles (microscopie optique, spectroscopie Raman, MEB, MET), tenter de déterminer le type de structures induit par des variations de pression importantes pour des variations de température limitées. En effet, les sautes de pression sont de près de 7 kbars entre le Lago Superiore et le Viso Mozzo et les variations de températures sont seulement  $150 \pm 50^\circ\text{C}$  (Schwartz *et al.*, 2000).

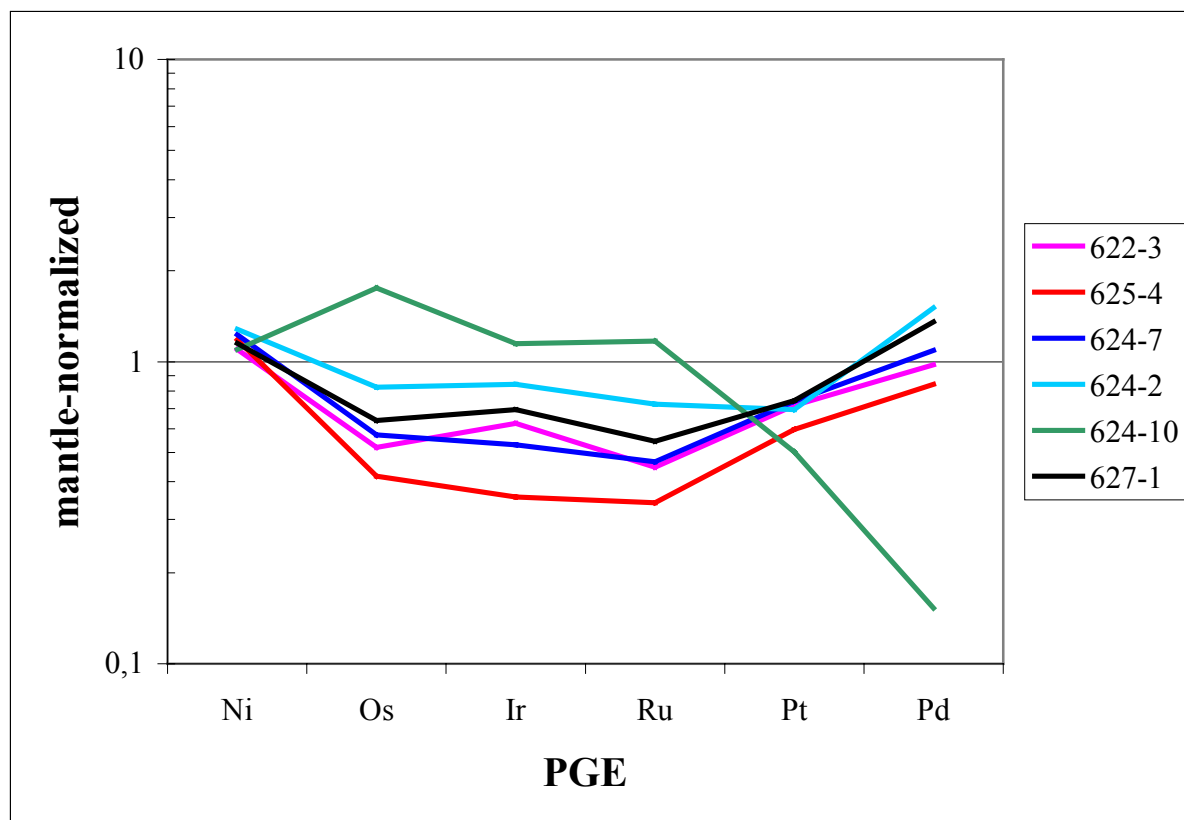
### IV.3. Origine des serpentinites du Monviso

L'origine des serpentinites constituant le Monviso n'est pas connue précisément. Plusieurs auteurs considèrent que les serpentinites de ce massif correspondent à des

péridotites téthysiennes hydratées lors de l'activité hydrothermale précédant la subduction (Philippot *et al.*, 1993 ; Philippot *et al.*, 1998). Cette hypothèse dérive principalement d'analogies à partir des études portant sur l'ophiolite du Chenaillet (Mevel *et al.*, 1978) et sur la ride médio-Atlantique (Lagabrielle & Lemoine, 1997). Les serpentinites basales, à l'extrémité Est du massif sont par contre considérées comme dérivant du coin de manteau métasomatisé au cours de la subduction par les fluides libérés lors des réactions de déshydratation qui affectent la lithosphère océanique (Blake *et al.*, 1995). En cela, elles rejoignent les serpentinites du Laddhak, en Himalaya (Guillot *et al.*, 2000) ou des serpentinites cubaines (cf. chap. III).

Afin d'apporter un élément de réponse à cette question, des analyses sur les éléments du groupe des platinoïdes ont été réalisées par K. Hattori et S. Guillot à Ottawa (Canada). Les profils présentés sur la figure IV.4. sont caractéristiques du manteau océanique, comme nous l'avons décrit dans le chapitre III.4.1. Les données obtenues sur la serpentinite 622-3, provenant des serpentinites basales, sont présentées ici, à titre informatif. En effet, cet échantillon n'a pas été retenu dans cette étude en raison de l'intense cisaillement et rétro-morphose qu'il a enregistré. Blake *et al.* (1995) ont suggéré pour origine le coin de manteau métasomatisé pour ces serpentinites basales. Or, le profil observé suggère une origine similaire à celles des autres serpentinites du Monviso, c'est à dire de manteau océanique.

Par contre, l'échantillon 624-10 montre une anomalie puisque l'on observe des valeurs proches de celles du manteau primitif dans les éléments de type Ir., mais avec un appauvrissement important des éléments de type Pt, particulièrement du Pd. Ce type de profil ne caractérise ni les péridotites du manteau sous-océanique ni les péridotites du coin de manteau métasomatisé. Cependant, on peut noter que, après mis en place dans les chaînes de montagne, les serpentinites sont soumises aux actions des eaux météoriques (**e.g.**, Agrinier *et al.*, 1988). Une explication pourrait donc tenir dans les interactions tardives des serpentinites avec les eaux météoriques qui prendraient en charge les éléments les plus incompatibles, tels que le Pd et le Pt. Ce type d'interaction a déjà été mise en évidence dans de nombreuses ophiolites (Barnes & O'Neil, 1969 ; Wenner & Taylor, 1973 ; Sheppard, 1980 ; Agrinier *et al.*, 1988). L'étude des concentrations en PGE semble donc efficace pour déterminer de façon fiable l'origine de la serpentinite.



**Figure IV.4.** Représentation graphique des concentrations en Ni, en éléments du groupe des platinoïdes (EGP) et en Re normalisées par rapport au manteau primitif (Hattori & Guillot, en prep). Les valeurs du manteau primitifs sont de 1960 ppm pour le Ni et de 0.28 ppb pour le Re (McDonough & Sun, 1995). Les valeurs pour les EPG dans le manteau primitif sont 0.00725 fois celles des chondrites de McDonough & Sun (1995) : 3.55 ppb pour l'Os, 3.30 pour l'Ir, 7.32 ppb pour le Pt et 3.99 ppb pour le Pd. Elles sont similaires à celles mesurées dans le manteau par Chou *et al.* (1983). (622—3 : serpentinite basale)

#### IV.4. Etude pétrologique des serpentinites

L'étape qui précède l'étude en microscopie électronique est fondamentale. En effet, dans la mesure où la MET est une méthode peu statistique, il est nécessaire de s'assurer, par le biais d'une étude pétrologique précise, de la représentativité des zones étudiées. Dans les serpentinites, choisir une bonne section est un problème épineux. La principale difficulté réside dans le fait de savoir si oui ou non le minéral a cristallisé sous les conditions métamorphiques les plus sévères enregistrées dans la zone.

L'étude de terrain permet de sélectionner dans un premier temps les serpentinites les plus intéressantes pour cette étude. En effet, dans l'unité du Monviso, les serpentinites correspondent à une matrice séparant les différentes écaïlles qui constituent le massif. A l'échelle du massif, ces serpentinites sont intensément cisailées lors de la déformation

rétrograde et ont été rééquilibrées sous le faciès des schistes verts (Blake & Jayko, 1990 ; Schwartz *et al.*, 2001). Cependant, au sein de cette matrice serpentineuse cisailée apparaissent des boudins de metabasites et de serpentinites éclogitisées ayant été préservés de la déformation. L'échantillonnage des serpentinites du Monviso a été réalisé de telle sorte que l'on ait à disposition des serpentinites cisailées qui ont enregistré le trajet rétrograde d'une part, et des serpentinites provenant des boudins préservés dans la matrice cisailée ayant *a priori* préservé les conditions éclogitiques les plus sévères.

### IV.4.1. Les textures

Dans l'ensemble des serpentinites échantillonnées dans l'unité du Monviso, aucune variation significative des textures corrélables aux conditions métamorphiques n'a pu être mise en évidence. En effet, à l'échelle microscopique, seuls deux types de textures ont été observées (tableau IV.1), qui se répartissent de façon aléatoire au sein des trois sites d'affleurement.

- Le premier groupe d'échantillons correspond à un ensemble de serpentinites peu déformées. Ces serpentinites proviennent des boudins préservés (623-3 dans le Lago Superiore, 624-7 et 624-8 dans le Passo Gallarino, et 624-2, 624-3, 624-4, 624-10 et 627-1 dans le Viso Mozzo).

L'étude pétrologique a établi que ces serpentinites ont partiellement préservé des reliques de textures pseudomorphiques acquises lors de l'épisode d'hydratation hydrothermale océanique. En effet, dans ces échantillons, les magnétites qui soulignent habituellement les mailles ont été conservées. Cette texture d'affinité océanique est particulièrement flagrante en lumière naturelle (Fig. IV.5.a). Il est d'ailleurs possible d'identifier les fantômes des anciennes olivines entourées d'oxydes, qui ont produit la texture maillée, et les anciens pyroxènes, en larges plages vierges d'oxydes qui formaient initialement les bastites (fig. IV.5.a et b). Toutefois, sous nicols croisés, on remarque immédiatement que ces textures de type pseudomorphique ne subsistent qu'à l'état de fantôme. En effet, les mailles ne sont pas constituées de serpentines fibreuses comme on le voit dans les serpentinites océaniques (cf. Fig. I.2). Au contraire, les fantômes de mailles et de bastite sont occupées par des serpentines se présentant en une texture non pseudomorphique de type interpénétrative (Fig. IV.5.b et c).



Echantillon	Localisation	Texture	Paragénèse	faciès métamorphique*
623-2	LS	schistosité	Atg + Di + Op $\pm$ Chl	SB / SV
623-3	LS	interpénétrative	Atg + Op	éclogite
625-6	LS	schistosité	Atg + Chl + Op $\pm$ Tlc	SB /SV
624-7	PG	interpénétrative	Atg + Op	éclogite/SB
624-8	PG	interpénétrative	Atg + Op	éclogite/SB
624-9	PG	schistosité	Atg + Op $\pm$ Chl	SV /SV
624-1	VM	—	Op + Chl $\pm$ Atg	SV
624-2	VM	interpénétrative	Atg + Op	éclogite/SB
624-3	VM	interpénétrative	Atg + Op	éclogite/SB
624-4	VM	interpénétrative	Atg + Op	éclogite/SB
624-10	VM	interpénétrative	Atg + Op	éclogite/SB
627-1	VM	interpénétrative	Atg + Op	éclogite/SB

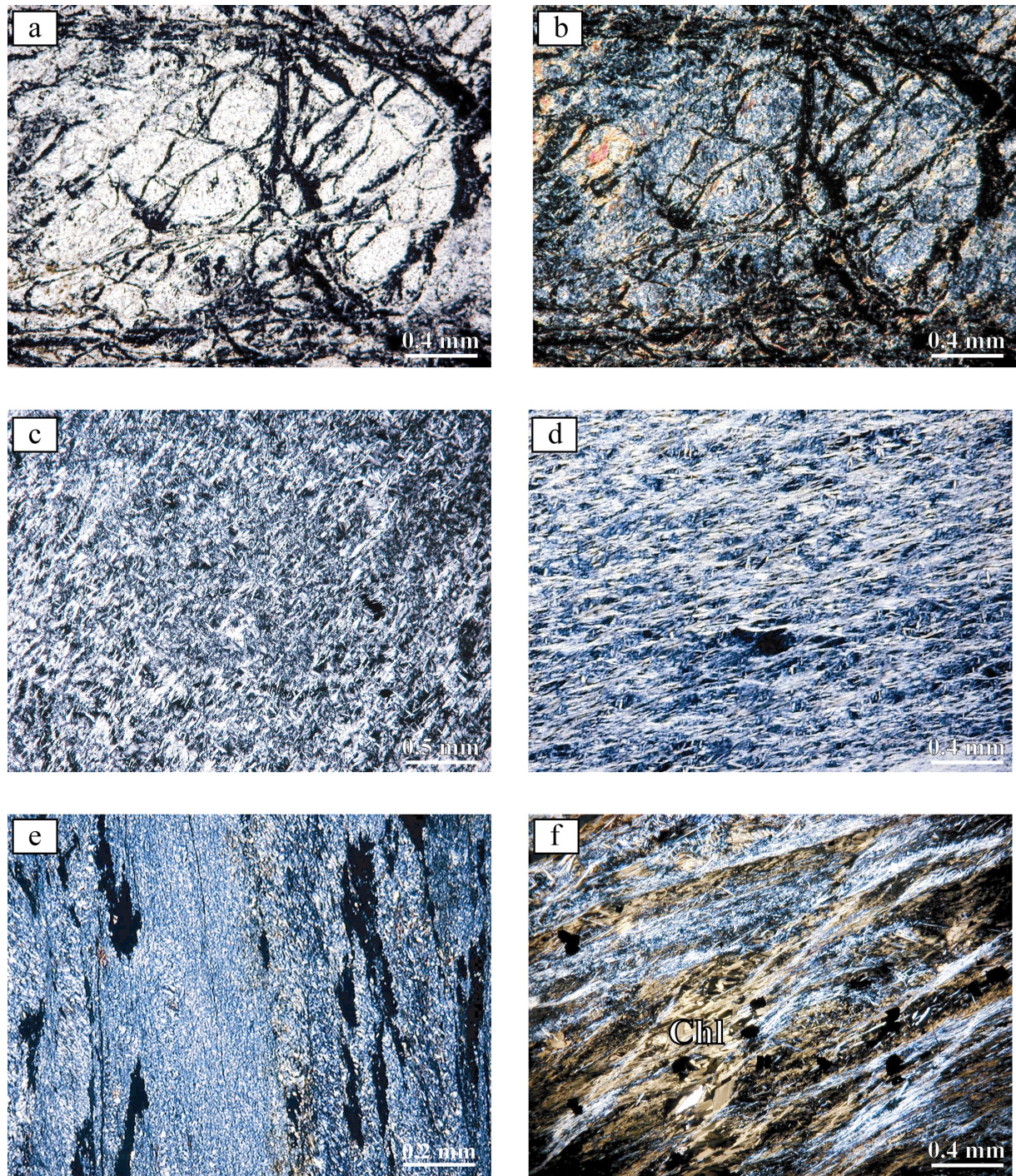
**Tableau IV.1.** Tableau récapitulatif des textures, paragenèses minérales et des faciès métamorphiques caractérisant les différents échantillons de l'unité du Monviso (LS = Lago Superiore, PG = Passo Gallarino, VM = Viso Mozzo).

La préservation de ces textures pseudomorphiques corrobore l'origine océanique de ces serpentinites, mise en évidence par l'étude des PGE détaillée précédemment. En effet, les serpentinites cubaines (cf. chap. III) et les serpentinites himalayennes (cf. annexe V), issues de l'hydratation des péridotites du coin de manteau métasomatisé, ne présentent pas ce type de texture. Un problème se pose néanmoins avec la serpentinite 624-10, qui présente un profil se rapprochant plus des serpentinites issues des péridotites du manteau métasomatisé, du moins du point de vue des éléments de type Ir, et qui pourtant présente cette texture océanique.

La préservation de textures primaires dans des échantillons éclogitiques est un caractère fréquent dans les roches métamorphiques, particulièrement en contexte de subduction où les roches de HP-BT sont souvent emballées dans des matrices peu compétentes qui ont encaissé préférentiellement la déformation. De nombreux gabbros du Monviso par exemple ont conservé leur texture magmatique alors que l'analyse minéralogique a mis en évidence l'enregistrement des conditions éclogitiques (e.g., Schwartz, 2000). Les serpentinites échantillonnées dans les boudins emballés par la matrice cisailée ont donc pu préserver partiellement leur texture primaire acquises lors de l'hydratation océanique.

- La seconde catégorie d'échantillons consiste justement en ces serpentinites intensément cisailées (623-2 et 625-6 pour le Lago Superiore et 624-9 pour le Passo Gallarino). La déformation a totalement oblitéré leur structure primaire (Fig. IV.5.d). La foliation est soulignée non seulement par les serpentines, qui présentent clairement une croissance selon une direction préférentielle, mais aussi par les autres minéraux présents dans la roche. Ainsi, les oxydes sont pour la plupart allongés selon cette direction (Fig. IV.5.e). Des recrystallisations tardives sont aussi observées et se manifestent par l'apparition de cristaux de serpentines par exemple, mais aussi d'oxydes, qui recoupent les structures liées à la déformation. Certains présentent des caractères clairement rétro-morphiques. La figure IV.5.f montre une serpentinite présentant une foliation soulignée par des serpentines mais aussi par des chlorites. Ces chlorites continuent d'ailleurs à cristalliser après l'épisode de cisaillement, certains cristaux recoupant clairement la foliation. L'échantillon 624-1 (PG) ne présente pas de texture particulière. Seules quelques rares serpentines subsistent au sein d'une matrice chloriteuse, dont l'apparition massive souligne le caractère rétrograde de la déformation. Les serpentinites (625-6 et 624-1) ont donc été rééquilibrées sous des conditions moins sévères





**Figure IV.5.** Microphotographies de section minces des serpentinites du Monviso: a) préservation des magnétites soulignant les anciennes textures pseudomorphiques observé en lumière naturelle (échantillon 624-2 : Viso Mozzo), b) même zone observée sous nichols croisés. On ne reconnaît pas les textures maillées caractéristiques, c) texture interpénétrative caractéristique observée sous nichols croisés (échantillon 623-3 : Lago Superiore), d) serpentinite cisailée où les serpentines soulignent la foliation observée sous nichols croisés (échantillon 623-2 : Lago Superiore), e) foliation soulignée par les oxydes observée sous nichols croisés (échantillon 623-2 : Lago Superiore), f) serpentinite cisailée où les serpentines et les chlorites soulignent la foliation. Des cristaux de chlorite, de cristallisation plus tardive, ne présentent plus d'orientation préférentielle (échantillon 625-6 : Lago Superiore).



(schistes bleus à schistes verts) que celles enregistrées par les serpentinites préservées dans les boudins éclogitiques.

Pour mieux comprendre l'apparition de ces deux types de textures dans les mêmes sites, nous rappellerons que sur le terrain, il est fréquent que des serpentinites cisillées emballent des serpentinites *a priori* préservées de la déformation. C'est ce que nous avons pu observer à Cuba (Guillot, com. pers.), dans les Alpes internes, mais aussi en Himalaya (Guillot, com. pers.). La déformation au sein des serpentinites ne se répartit pas de façon homogène mais au contraire est fortement localisée (e.g., Hermann *et al.*, 2000). Cette localisation permet donc de conserver, au sein de masses serpentineuses, des boudins de serpentinites préservés de la déformation rétromorphique. Nous avons donc pu discriminer en première approximation, sur la base de l'étude de terrain et des textures observées en microscopie optique, les serpentinites ayant vraisemblablement préservé les conditions éclogitiques des serpentinites ayant été rééquilibrées sous des conditions moins sévères lors de la déformation rétromorphique. Cependant, un problème supplémentaire est posé par ces échantillons. En effet, au sein de la quasi totalité des serpentinites du Monviso apparaissent des veines qui recoupent tardivement toutes les structures présentées ci dessus. Ces veines, liées à la rétromorphose, peuvent présenter des épaisseurs plurimillimétriques, mais la majorité de ces veines ont une épaisseur qui n'excède pas quelques dizaines de microns. Ce caractère les rend difficilement décelables en microscopie optique, et laisse présumer que des veines rétromorphiques non visibles en microscopie optique peuvent néanmoins être présentes dans les matrices de ces serpentinites. Ces veines sont particulièrement abondantes dans certains échantillons du Viso Mozzo, tels que les serpentinites 624-3 et 624-4. Pour cela, ces échantillons ne seront pas étudiés en MET puisqu'ils sont plus susceptibles d'avoir enregistré la rétromorphose que les échantillons présentant une proportion moins élevée de ces veines.

### IV.4.2. La minéralogie

Comme cela a été discuté dans les chapitres précédents, les serpentines sont stables sur une large gamme de pression et de température. Ainsi, dans les échantillons de l'unité du Monviso, nous ne nous attendions pas à observer de réactions métamorphiques du fait des conditions enregistrés (e.g., Schwartz, 2000). Et effectivement, les paragenèses minérales dans les serpentinites du Monviso sont largement dominées par la présence de serpentines, excepté dans deux échantillons affectés par une rétromorphose intense et caractérisée par la

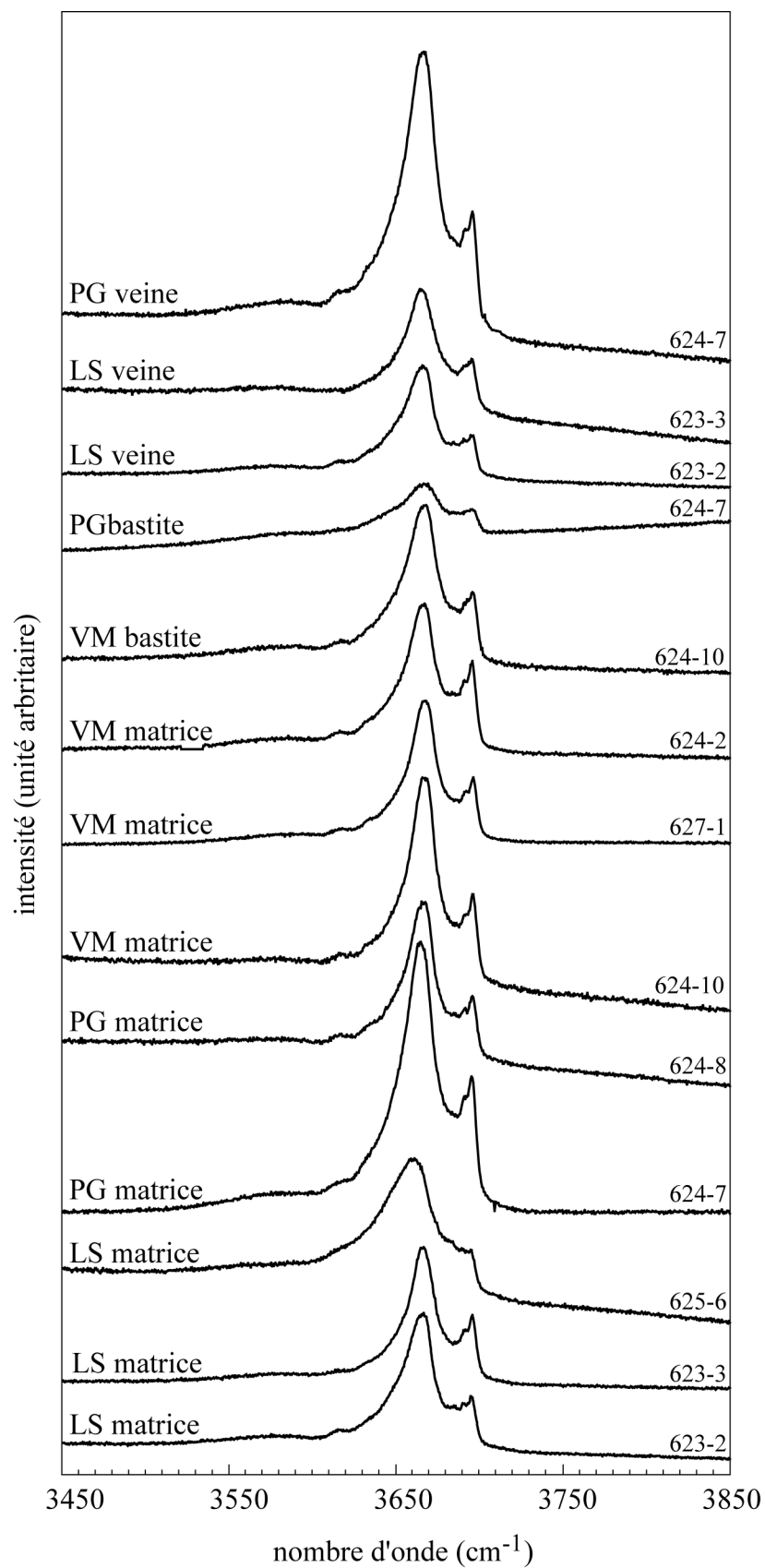


Figure IV.6. Spectres Raman caractéristiques acquis dans le domaine d'étirement des groupements hydroxyles

cristallisation plus ou moins massive de chlorite (Tableau IV.1).

### *Les serpentines*

Dans cette série d'échantillons, les taux de serpentinisation varient de 85 à 100%. La minéralogie est donc dominée par des minéraux de la famille des serpentines. Les serpentinites à texture interpénétrative sont considérées comme étant constituées par l'antigorite (e.g., O'Hanley, 1996). Cependant, cette hypothèse nécessite confirmation. En effet, les minéraux serpentineux apparaissent fréquemment en association (Viti & Mellini, 1996), et il n'est pas évident, à première vue, de déterminer quelle est la phase majoritaire. De plus, il n'existe pas véritablement d'argument pétrologique fort permettant d'assurer sans l'ombre d'un doute que les serpentines sont essentiellement des antigorites. En effet, la taille de grain dans ces échantillons est insuffisante pour caractériser les paramètres optiques qui permettraient de discriminer les différentes variétés structurales (cf. chap. I). La MET permet de répondre sans problème à cette question, et donc de déterminer sans ambiguïté possible le type de variété structurale en présence. Cependant, comme cela a déjà été soulevé, la MET n'est pas une méthode statistiquement représentative. De plus, c'est une méthode lourde à mettre en place, qui nécessite une préparation importante. Il a donc fallu trouver une méthode de caractérisation ayant la résolution suffisante pour identifier de façon certaine la variété de serpentine tout en pouvant être mise en œuvre rapidement et ayant une valeur statistique. La microspectrométrie Raman paraît être un bon compromis entre représentativité statistique et échelle d'observation (Annexe I). Dans le chap. II., il a été montré que les spectres Raman des quatre principales variétés de serpentines sont facilement discriminables, particulièrement dans la gamme des hautes fréquences, où l'on retrouve le signal lié aux vibrations des groupements OH. La méthode est aisée à utiliser, et l'on peut travailler directement sur la lame mince. Le temps d'acquisition d'un spectre complet n'excède pas les 5 minutes. De plus, pour la plupart des grains sondés, nous nous sommes contentés d'acquérir un spectre dans le domaine spectral des modes d'élongation des groupements hydroxyles, ce qui a réduit l'identification à moins de deux minutes.

Sur la figure IV.6 sont présentés des spectres Raman dans le domaine d'élongation des groupements hydroxyles. Malgré des variations d'intensité, les spectres sont très semblables entre eux. En effet, on retrouve sur l'ensemble des spectres les deux bandes les plus intenses, systématiquement centrées à  $3668\text{ cm}^{-1}$  et  $3698\text{ cm}^{-1}$ . De plus, toutes les contributions

mineures sont observées dans l'ensemble des spectres Raman. C'est le cas par exemple de la bande visible aux alentours de  $3615\text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit donc bien dans tous les cas d'antigorites. Or, les spectres présentés ont été acquis sur des antigorites ayant enregistré des conditions métamorphiques très variées, depuis le faciès éclogitique jusqu'à des conditions schistes bleus/verts dans les veines de rétro-morphose.

Le spectre de l'antigorite de matrice acquis sur l'échantillon 625-6 (LS) montre un léger décalage vers les basses fréquences de la contribution à  $3668\text{ cm}^{-1}$ . Cet échantillon est caractérisée par la présence fréquente de chlorite (cf. Tableau IV.1). Il est possible que ce décalage et l'étalement du signal Raman dans cette gamme de fréquence dérive de l'association de ces deux variétés minérales. Une légère variabilité du signal dans les fréquences inférieures à  $3600\text{ cm}^{-1}$  est observée. Certains échantillons présentent dans ce domaine une bande très étalée. Dans la littérature, cette contribution est expliquée par la présence l'aluminium dans la structure, qui renforce des liaisons hydrogène, et parallèlement diminue celle des liaisons O-H (Velde & Martinez, 1981). Nous verrons dans le paragraphe détaillant la chimie des serpentines si des corrélations entre l'importance de cette contribution et la chimie des antigorite est réalisable. Ces spectres ont été acquis sur différents échantillons, et surtout, sur des antigorites de différentes formes. Outre les variations de conditions de P et T, les antigorites sondées montrent aussi des caractères texturaux variés. Dans l'échantillon 623-2 par exemple, elles sont extrêmement cisailées, alors que celles de l'échantillon 623-3 présentent une texture transitionnelle, avec les lattes qui s'interpénètrent. De même, alors que certains cristaux d'antigorite ont été sondés au cœur des anciennes mailles, figurant l'emplacement d'anciennes olivines, d'autres ont été caractérisés en remplacement d'anciens pyroxènes. D'autres enfin ont été observées au cœur de veines telles que celles décrites précédemment, c'est à dire constituées de lattes de serpentines qui s'interpénètrent. Malgré toutes ces différences du point de vue originel et textural, le signal Raman dans le domaine spectral d'élongation des O-H est pratiquement constant en terme de position. Des études (e.g., Beyssac *et al.*, 2002a et b) ont montré que le signal Raman peut être un bon indicateur de la mise en ordre des structures. Toutefois, dans le cas présent, corréler le signal Raman avec le degré d'ordre des structures n'est pas envisageable. En effet, les différentes variétés de serpentines ont des structures cristallographiques complexes, caractérisées par un désordre important.

Cette étude en spectroscopie Raman a donc permis de montrer que la variété majoritaire dans toutes ces serpentinites est l'antigorite. Sur la totalité des serpentinites du Monviso, plus de 260 spectres Raman ont été acquis. Il est possible que d'autres variétés de serpentines apparaissent au sein de ces échantillons. Cependant, dans le cas présent, nous pouvons dire qu'à l'échelle du micron (résolution atteinte en microspectrométrie Raman), les échantillons sont homogènes et principalement constitués de grains d'antigorite.

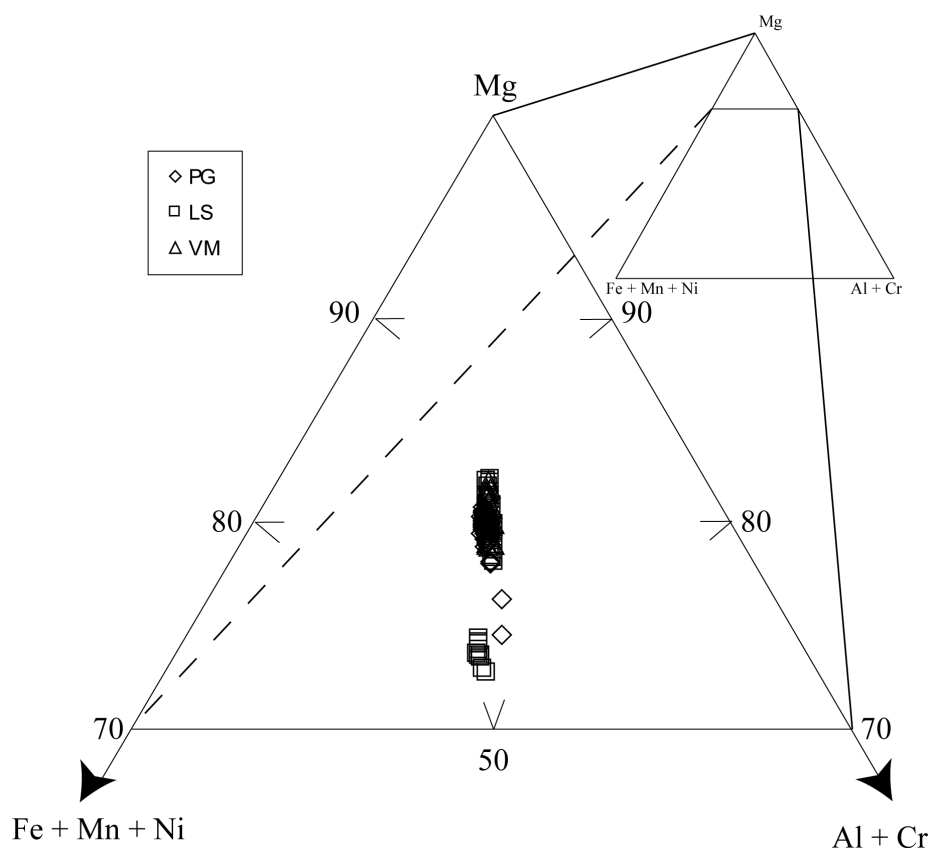
Du point de vue chimique, des analyses réalisées par microsonde électronique (Cameca SX 100 – Clermont-Ferrand) montrent que les antigorites qui constituent les échantillons du Monviso présentent dans l'ensemble des compositions chimiques similaires (Fig. IV. 7). En effet, la majorité des analyses montrent des antigorites présentant des taux de substitution total de l'ordre de 10 pds%, avec essentiellement intégration d'aluminium et fer dans la structure, et ce dans des proportions équivalentes. Sur la figure IV.7, une série de points représentant des analyses sur des antigorites du Lago Superiore montre des taux de substitutions plus importantes, c'est à dire une augmentation des concentrations en fer et en aluminium. Ces analyses ont été réalisées sur les antigorites de l'échantillon 625-6, qui correspond à une serpentinite cisailée contenant de la chlorite. Or, la chlorite est fréquemment associée de façon intime avec l'antigorite (**e.g.**, Grobety, 2003). Ces analyses peuvent donc correspondre à un mélange d'antigorite et de chlorite.

### *Les autres minéraux présents*

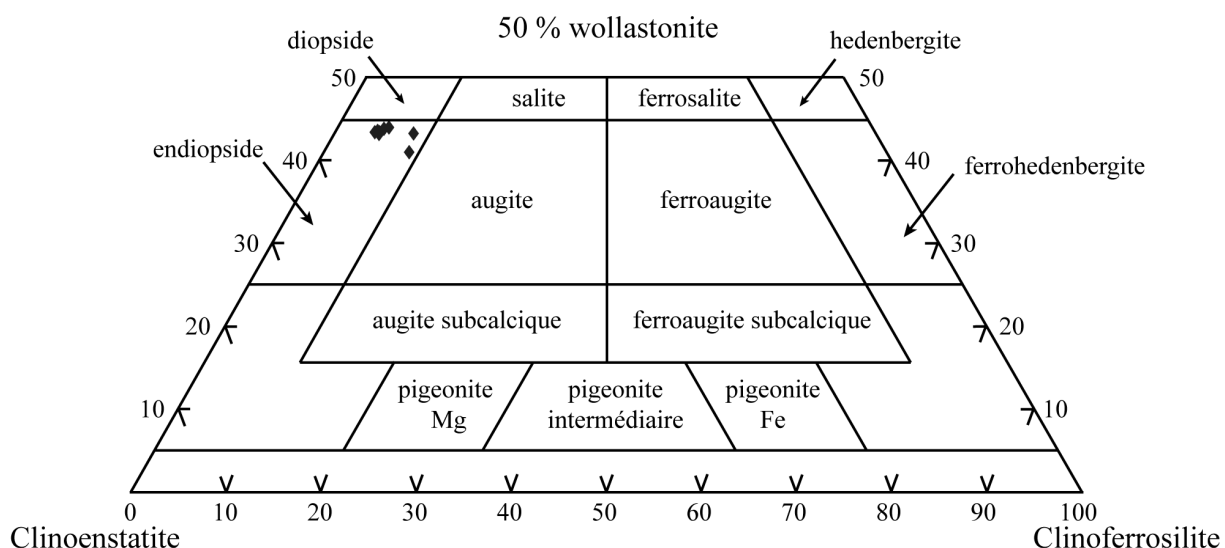
Hormis les antigorites, qui représentent la population minérale dominante dans tous les échantillons (excepté 625-6 dans le Lago Superiore et 624-1 dans le Viso Mozzo qui correspondent tous les deux à des échantillons largement rééquilibrés sous le faciès schistes verts), on trouve quelques autres minéraux dans les serpentinites du Monviso.

Les pyroxènes sont rares dans les serpentinites du Monviso. Quelques uns ont été observés dans la serpentinite 623-2 (Lago Superiore). Cependant, ils ne sont qu'à l'état de reliques issues du protolite. En effet, ces pyroxènes sont largement serpentinisés et intensément déformés. De plus, les antigorites qui les entourent sont déformées à leur contact. D'après les analyses effectuées à la microsonde électronique, ces pyroxènes entrent dans le domaine des endiopsides, c'est à dire des clinopyroxènes calciques (Fig. IV. 8). La présence d'enstatite, qui aurait pu marquer des pressions élevées (cf chap. I) n'a pas été mise en





**Figure IV.7.** Analyses chimiques des serpentines dans les échantillons de l'unité du Monviso. Les carrés représentent les analyses de serpentines du Lago supérieure, les losanges celles du Passo Gallarino et les triangles celle du Viso Mozzo (Annexe VI).



**Figure IV.8.** Analyses chimiques des pyroxènes observés dans l'échantillon 623-2.

en évidence dans les échantillons du Monviso, ce qui confirme une origine primaire de ces minéraux plutôt qu'une provenance métamorphique. Toutefois, on observe très localement dans la matrice serpentineuse quelques rares diopsides néoformés. A l'opposé des pyroxènes reliques, ils sont de petite dimension, ne sont pas serpentinisés, et ils ne présentent pas de structures liées à la déformation (extinction roulante par exemple, liée à la formation de sous-joints de grain). Ces pyroxènes, de même composition que les pyroxènes primaires, ont vraisemblablement cristallisé pendant la déformation, le calcium nécessaire à leur cristallisation pouvant être fourni par la dissolution des pyroxènes primaires.

Dans les serpentinites du Monviso, la plupart des oxydes sont des magnétites. C'est par exemple le cas dans les échantillons où ils soulignent les anciennes textures maillées (cf. Tableau IV.1). Toutefois, il arrive qu'au cœur de certains oxydes, généralement de grande taille et largement altérés, on trouve des cœurs de chromite, avec des pourcentages de chrome variables, entourés d'une couronne de magnétite purement ferrique (Tableau IV.2). Les spinelles chromifères sont réputés pour être de bons indicateurs pétrogénétiques pour l'ensemble des processus magmatiques (*e.g.*, Power *et al.*, 2000 ; Guillot *et al.*, 2000). Mais leur rareté (analyses cohérentes obtenues seulement sur la serpentinite 625-6 de Lago Superiore) ne nous permet pas de les utiliser sur les serpentinites du Monviso.

échantillon	625-6	625-6	625-6	625-6
SiO <sub>2</sub>	0,171	0,178	0,009	0,111
MgO	0,653	0,567	1,386	0,912
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,119	0,104	0,094	0,053
TiO <sub>2</sub>	0,018	0,035	0,21	0,148
FeO	70,031	68,334	59,989	65,671
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,973	22,711	27,515	22,069
NiO	0,556	0,51	0,41	0,557
MnO	1,632	1,916	4,407	3,765
FeO	28,02	27,98	23,86	24,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,49	45,77	40,05	45,34
total	99,64	99,77	97,95	97,91

**Tableau IV.2.** Analyses chimiques représentatives de spinelles chromifères obtenues par microsonde électronique (Cameca SX 100 Clermont-Ferrand)

La dernière espèce minérale à avoir été mise en évidence dans ces échantillons correspond à la chlorite. Les analyses chimiques effectuées sur ces chlorites indiquent qu'il s'agit de clinocllore, variété magnésienne relativement pauvre en aluminium. Ces chlorites

semblent se former aux dépens de l'antigorite lors du trajet rétrograde particulièrement bien enregistré par certains échantillons (625-6 dans le Lago Superiore) (Fig. IV.5.f).

Cette étude pétrologique a permis de distinguer les serpentinites préservées des serpentinites ayant été rééquilibrées sous le faciès des schistes bleus à verts. Dans la mesure où nous intéressons aux microstructures face des antigorites de haute pression, les échantillons n'ayant pas enregistré déformation ont été sélectionnés pour l'étude en MET. Outre les veines de rétrogenèse, plus ou moins abondantes selon l'échantillon, les serpentinites présentent des textures assez homogènes. De ce fait, les différentes préparations de MET prélevées dans chaque lame mince et présentent des objets qui peuvent être considérés comme similaires. L'ensemble des cristaux étudiés provenant de serpentinites d'une même unité intégrerons donc les statistiques pour chaque gamme de conditions métamorphiques sans que cela pose problème.

Par contre, malgré des sauts importants de pression paroxysmale – de l'ordre de 7 kbars – on ne distingue pas au niveau pétrologique de différences importantes dans l'ensemble des échantillons de serpentinites du Monviso. L'absence de marqueurs pétrogénétiques s'explique simplement par le fait que les serpentinites du Monviso ont subi des conditions métamorphiques qui s'inscrivent dans le champ de stabilité de l'antigorite (cf. chap.I.3). En effet, la teneur en aluminium observée dans les serpentinites du Monviso augmentent leur stabilité thermique. En effet, d'après Bromiley & Pawley (2003), une teneur en aluminium de 3%, c'est à dire équivalente voire inférieure à celle mis en évidence dans les antigorites du Monviso (cf. Fig. IV.7 et annexe VI) augmenterait sa stabilité vers des températures plus élevées. Ainsi, l'antigorite demeure stable dans les conditions subies par l'ensemble des sous unités du Monviso.

### **IV.5. Microstructures des antigorites du Monviso**

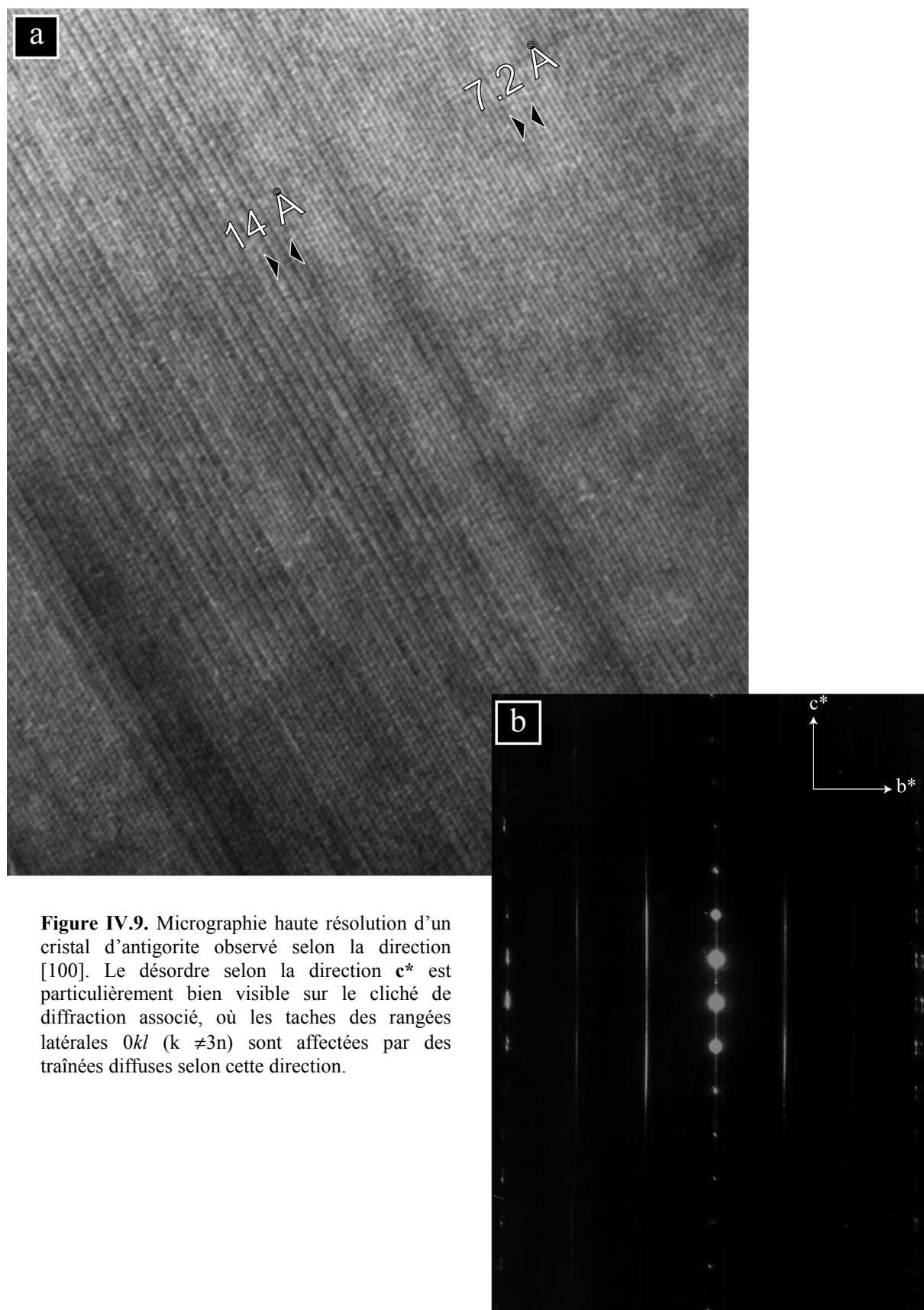
#### **IV.5.1. Introduction**

Comme nous l'avons vu ci dessus, la sélection des échantillons puis des zones à observer en MET constitue une étape primordiale pour réaliser une étude statistique des microstructures de l'antigorite. En effet, comme cela déjà été largement souligné, la MET,

particulièrement en haute résolution (HR) ne permet la caractérisation que d'un nombre réduit de cristaux puisque seul un nombre limité de cristaux peut être amené en incidence de Bragg correcte et donc révéler les microstructures. De plus, comme nous l'avons montré lors de l'étude des serpentinites cubaines, les antigorites doivent être orientées selon la direction d'observation  $[010]$ , car c'est selon cette direction que les variations microstructurales sont les plus visibles. Quelques cristaux ont été orientés selon la direction  $[100]$ , et ont présenté des microstructures assez monotones (Fig. V.9), similaires à celles observées dans les échantillons cubains (cf. chap. III). Une variation microstructurale au polytype monoclinique à 1 couche est visible sur la micrographie électronique de la figure IV.9.a. avec apparition de domaines d'empilement polytypique à 2 couches. Cette variation n'apparaît pas clairement sur le cliché de diffraction (Fig. 9.b) car le domaine désordonné sélectionné est plus grand que celui représentant le polytype à 2 couches. Ces traînées diffuses reflètent d'un désordre important selon  $c^*$ . Par contre, les autres défauts, du type maillage ou dislocation de modulation, ne sont pas clairement observable selon cette direction. De même, aucune information n'est donnée sur la longueur d'onde de modulation, seul paramètre de maille variable dans l'antigorite.

Rappelons ici que l'étude en MET des serpentinites cubaines a suggéré une tendance selon laquelle les antigorites ayant enregistré des conditions métamorphiques élevées (faciès éclogitique) présentent des microstructures ordonnées. A l'opposé, les antigorites ayant enregistré des conditions moins sévères (amphibolite) présentent des microstructures beaucoup plus désordonnées. Dans le but de réaliser une étude plus statistiquement représentative, les serpentinites alpines ont été étudiées intensivement en MET. Les résultats présentés ici reposent sur l'étude statistique de près d'une centaine de clichés de diffraction d'antigorites orientée chacune selon la direction d'observation  $[010]$  (Annexe IV).

Dans cette section, les enregistrements des conditions métamorphiques seront discutés en terme de variation de la longueur d'onde de modulation, mais aussi en terme de proportions de défauts, en restant toutefois prudent sur la représentativité de ces proportions. Les zones étudiées en MET ont été sélectionnées au sein des lames minces caractérisée par l'absence de marque évidente de rétro-morphose au sein des échantillons et la préservation des caractères du pic métamorphique. Cependant, il est indispensable de rappeler que la présence de veines de rétro-morphose non décelables au sein des serpentinites sélectionnées par l'étude en microscopie optique n'est pas exclue. En effet, la totalité des échantillons montrent, en quantité plus ou moins importante, ces veines de rétro-morphose.



**Figure IV.9.** Micrographie haute résolution d'un cristal d'antigorite observé selon la direction [100]. Le désordre selon la direction  $c^*$  est particulièrement bien visible sur le cliché de diffraction associé, où les taches des rangées latérales  $0kl$  ( $k \neq 3n$ ) sont affectées par des traînées diffuses selon cette direction.

Comme nous l'avons dit dans le chapitre précédent, les échantillons provenant de l'unité du Monviso ont été prélevés au sein de trois sous unités, chacune caractérisée par des conditions métamorphiques différentes. Ainsi, les échantillons du Lago Superiore montrent les conditions éclogitiques les plus sévères et celles du Viso Mozzo ont enregistré des conditions à la transition entre le faciès schistes bleus et le faciès éclogitique, c'est à dire moins sévères. Les échantillons sélectionnés pour cet étude sont donc les suivants :

623-3 pour le Lago Superiore

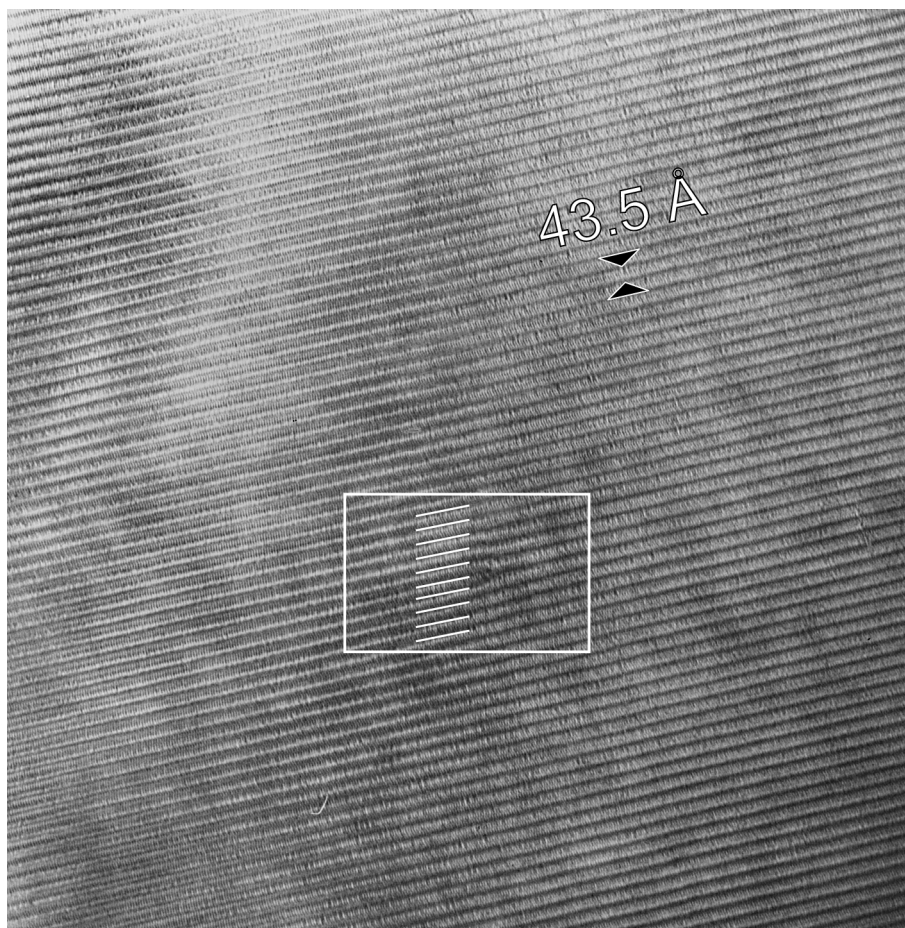
624-7 et 624-8 pour le Passo Gallarino

624-2 et 627-1 pour le Viso Mozzo.

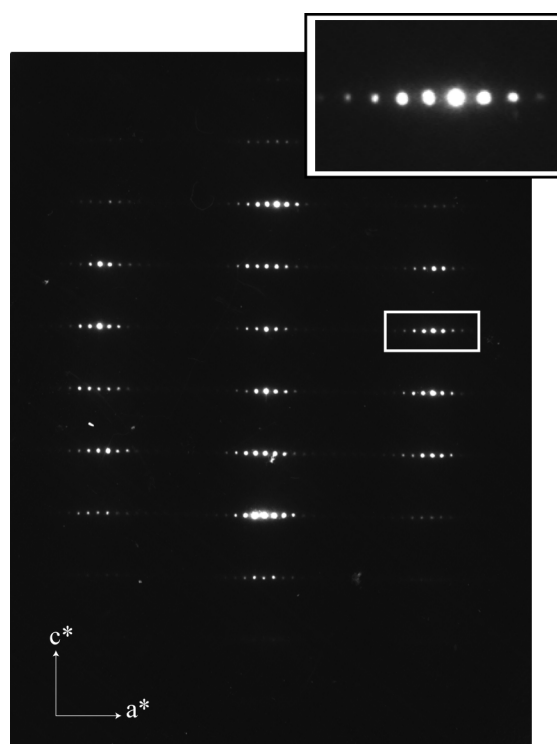
### IV.5.2. Variations de la longueur d'onde de modulation

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux variations de la longueur d'onde de modulation observée au sein des cristaux d'antigorite. En effet, cette dimension correspond à un paramètre très variable dans l'antigorite. De plus, des auteurs ont déjà évoqué une possible corrélation des variations de longueur d'onde de modulation avec des paramètres physiques tels que la température (Mellini *et al.*, 1987 ; Wunder *et al.*, 2001). Nous allons donc chercher à savoir si cette dimension peut être corrélée avec les variations selon un gradient métamorphique que HP-BT.

Après l'étude de nombreux cristaux orientés selon [010] (cf. Annexe IV), un premier résultat montre qu'aucune variation polysomatique intra cristalline n'a été observée dans les antigorites du Monviso. Autrement dit, les modulations conservent une dimension régulière au sein de chaque monocristal (Fig. IV.10, 11, mais aussi IV.14, 15 et 16). A proximité d'une dislocation de modulation, la longueur d'onde peut légèrement varier, comme l'illustre la micrographie électronique de la figure IV.10. Mais cette variation reste très localisée, et n'est donc pas significative d'un désordre polysomatique intracristallin important. La régularité de modulation est d'ailleurs visible sur le cliché de diffraction, où les rangées  $h0l$  ne sont pas affectées par des traînées diffuses selon le vecteur réciproque  $\mathbf{a}^*$  mais au contraire présentent des taches discrètes (Fig. IV.11). En effet, l'apparition de traînées diffuses selon  $\mathbf{a}^*$  indiquerait une perte de périodicité dans cette direction et donc un désordre polysomatique. La régularité de la longueur d'onde de modulation est donc décelable sur les micrographies électroniques ainsi que sur les clichés de diffraction.



**Figure IV.10.** Micrographie électronique d'un cristal d'antigorite. La longueur d'onde de modulation est constante, hormis localement au niveau de la dislocation de modulation (624-8, PG).



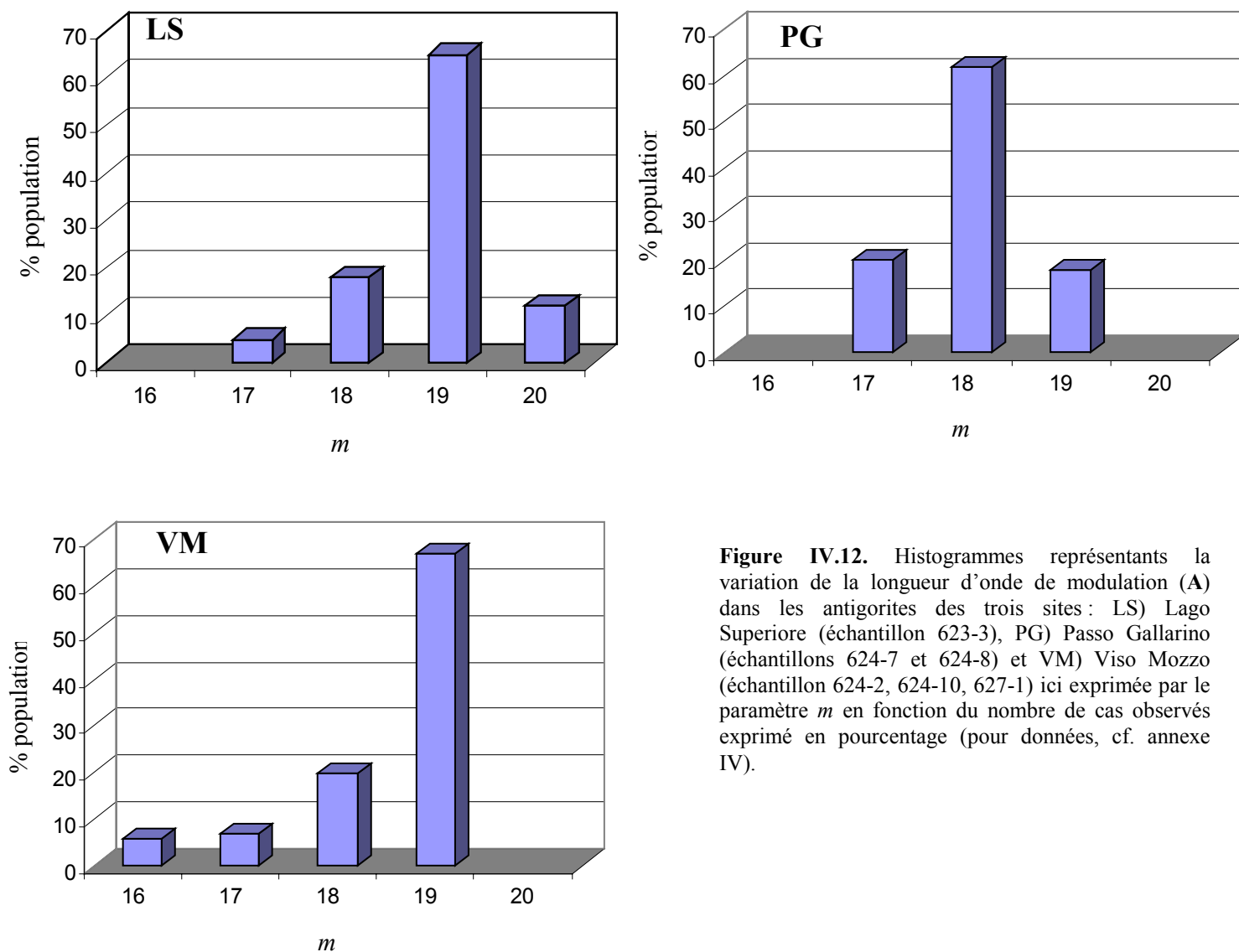
**Figure IV.11.** Cliché de diffraction d'une antigorite ordonnée selon  $a^*$ . Aucune traînée diffuse n'affecte les taches de diffraction selon  $a^*$ . La partie encadrée sur le cliché est aussi présentée en haut de la figure (échantillon 623-3, LS).

Dans le cas présent, la seule variabilité en terme de longueur d'onde de modulation n'a pu être mise en évidence qu'en comparant les valeurs de  $m$  entre différents cristaux d'antigorite, soit des variations intergrains. En effet, alors que chaque monocristal d'antigorite provenant des trois unités du Monviso présente une longueur d'onde de modulation constante, l'ensemble des longueurs d'onde déduites de l'étude couplée des clichés de diffraction et des images haute résolution s'est avéré variable d'un cristal à l'autre. Les histogrammes de la figure IV.12. représentent les proportions selon lesquelles la longueur d'onde de modulation varie dans les échantillons des trois unités. Les résultats sont présentés en terme de variation du paramètre  $m$ . En effet,  $m$  correspond au nombre de tétraèdres dans la modulation et est le plus souvent utilisé pour décrire le polysomatisme de l'antigorite (cf. chap. I).

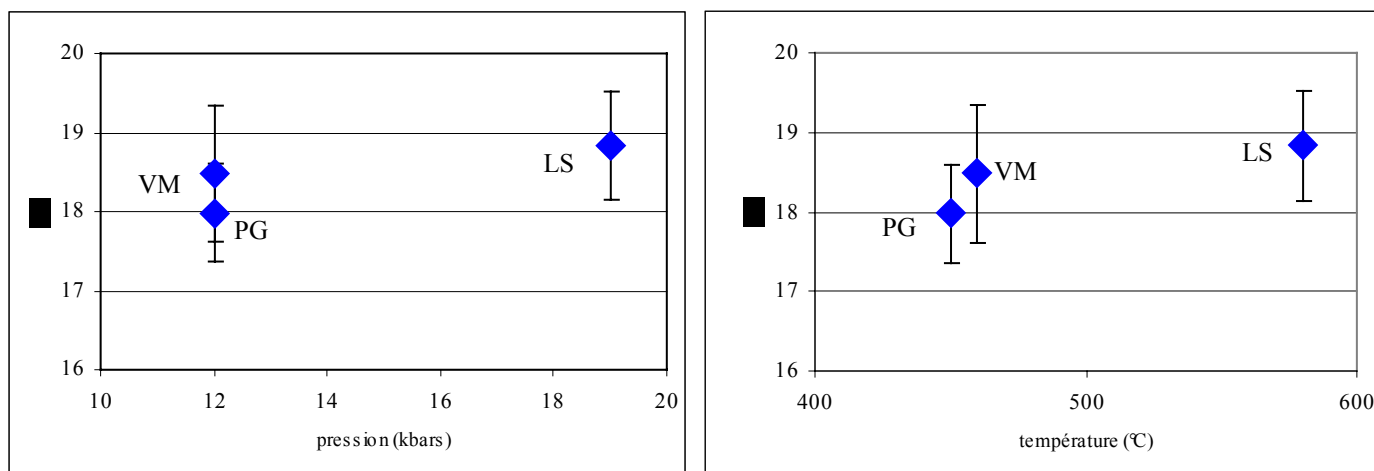
Les résultats montrent dans un premier temps que les valeurs de  $m$  des cristaux d'antigorite au sein d'un même site d'échantillonnage (VM, LS ou PG) présentent des variations significatives. Une valeur de  $m$  n'est donc pas représentative d'un échantillon et donc d'un domaine précis de pression et de température. En effet, dans le cas du Lago Superiore seule la serpentinite 623-3 a été étudiée en MET. Or, la valeur de  $m$  varie de 17 à 20. Il n'est donc pas possible d'expliquer cette variabilité comme un artefact lié à l'étude de plusieurs échantillons. En terme de longueur d'onde de modulation, la variation s'étend de 38.1 Å ( $m = 15$ ) à 51.7 Å ( $m = 20$ ). Ces variations sont importantes (plus de 13.5 Å de différence entre les deux extrêmes), mais sont du même ordre que celles observées par exemple dans les antigorites de BP-HT de Mellini *et al.* (1987) où la variation de la longueur d'onde moyenne dans les cristaux varie de 35.4 à 46.2 Å. Cette distribution des longueurs d'onde est similaire dans les trois sites, même si dans les échantillons du Passo Gallarino (Fig. IV.11.c) elle est légèrement inférieure.

Afin de tenir compte non seulement de la valeur la plus représentée mais aussi de la distribution, des moyennes pondérées accompagnées de leur écart-type ont été calculées à partir des données représentées par les histogrammes. Les résultats sont portés sur la figure IV.13 où ils sont représentés en fonction des conditions de pression et de température. Cette moyenne pondérée confirme la différence de la valeur moyenne de  $m$  entre les trois sites. Aucune corrélation ne peut être établie entre la valeur de  $m$  et la pression (Fig. 13.a). En effet, le Passo Gallarino et le Viso Mozzo ont subi des conditions de pression similaires, et pourtant présentent des moyennes différentes. Par contre, la figure IV.13.b montre une croissance de la valeur moyenne de  $m$  depuis le Passo Gallarino jusqu'au Lago Superiore, c'est à dire en





**Figure IV.12.** Histogrammes représentant la variation de la longueur d'onde de modulation (A) dans les antigorites des trois sites : LS) Lago Superiore (échantillon 623-3), PG) Passo Gallarino (échantillons 624-7 et 624-8) et VM) Viso Mozzo (échantillon 624-2, 624-10, 627-1) ici exprimée par le paramètre  $m$  en fonction du nombre de cas observés exprimé en pourcentage (pour données, cf. annexe IV).



**Figure IV.13.** Représentation graphique des moyennes pondérées et des écarts type de la valeur de  $m$  calculés pour les trois séries d'échantillons répartis a) en fonction de la pression, b) en fonction de la température. Les barres verticales affectées à chaque point représentent les écarts type (pour données, cf. annexe IV)

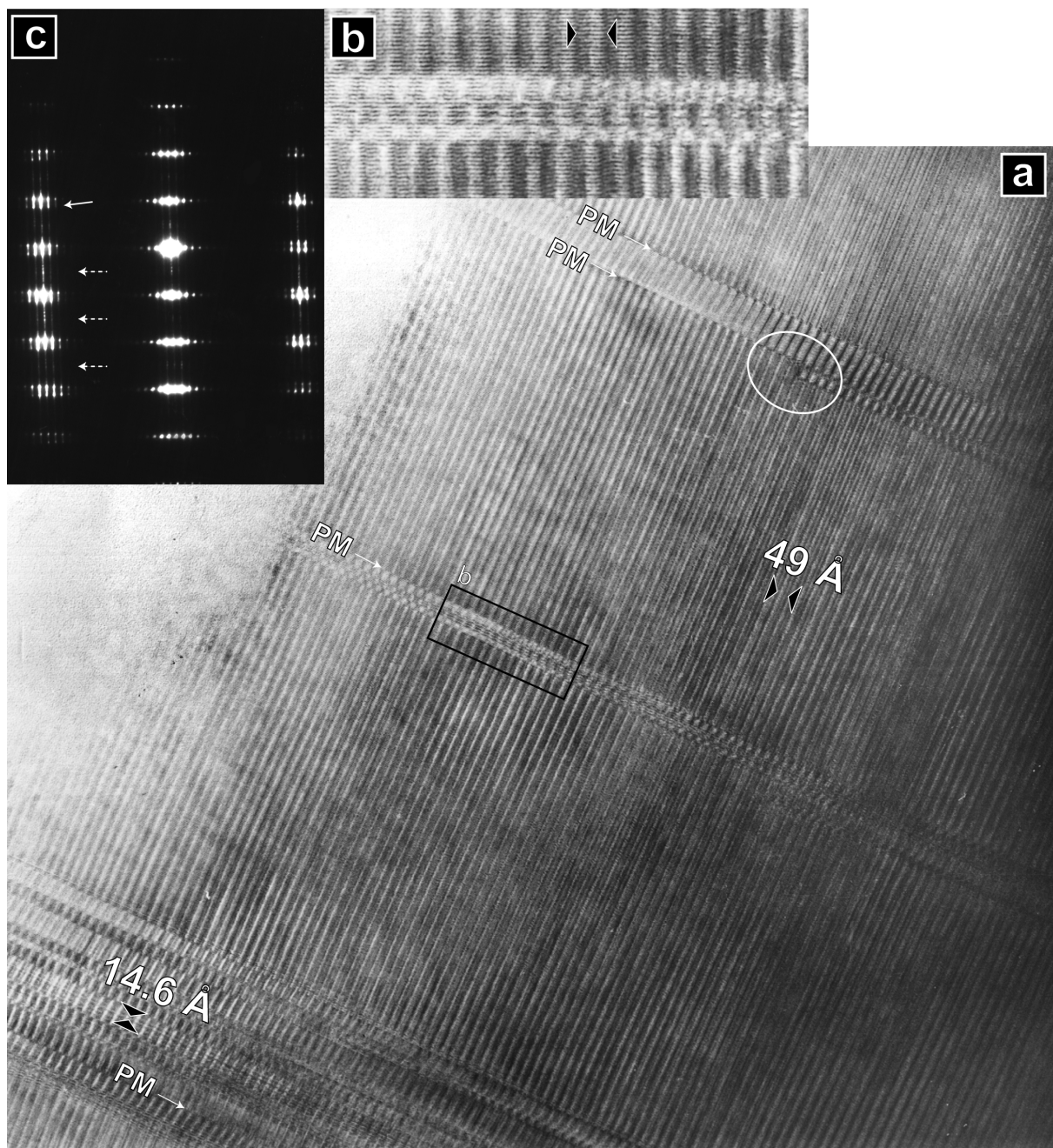
fonction de la température. Des études ont suggéré que la valeur de  $m$ , et corrélativement la longueur d'onde de modulation, diminue quand la température de cristallisation augmente, et ce sans que la pression ait un effet sur cette valeur (Trommsdorff, 1983 ; Mellini *et al.*, 1987 ; Wunder *et al.*, 2001). Ici, nous observons effectivement une légère corrélation entre la valeur de  $m$  et la température, mais cette tendance est inversée par rapport à celle proposée par les travaux précédents. Notons toutefois que les valeurs présentées pour les antigorites du Lago Superiore, du Passo Gallarino et du Viso Mozzo, même si elles sont légèrement différentes, sont dans le même écart type. Par contre, malgré cette distribution, les antigorites du VM et du LS présentent la même valeur pic de  $m$  ( $m = 19$ ) et les antigorites du PG ne diffèrent que d'un tétraèdre par longueur d'onde, soit  $m = 18$ .

### IV.5.3. Polytypisme dans les antigorites du Monviso

Sur la base des observations réalisées en MET, toute une gamme de variations microstructurales a été mise en évidence dans les cristaux d'antigorite orientés sous le microscope selon la direction d'observation [010]. En effet, les défauts présentés dans le chapitre I ont tous été observés dans ces antigorites, à l'exception comme nous venons de le voir des variations polysomatiques intracristallines.

Malgré l'importante variabilité des microstructures observées dans les antigorites du Monviso, une tendance générale peut toutefois être mise en évidence. Dans ce cas, nous pouvons choisir le terme de "microstructure type", en gardant à l'esprit que des variations, pouvant être importantes, sont observées au sein du même échantillon. Cette microstructure type est caractéristique des échantillons du Lago Superiore, du Viso Mozzo ou encore du Passo Gallarino (Fig IV.14, 15 et 16).

La caractéristique la plus évidente observable sur les micrographies électroniques haute résolution et qui a déjà été discutée dans la section précédente, réside dans la régularité de la longueur d'onde de modulation au sein des monocristaux. Le deuxième type de variation microstructurale mis en évidence au cours de cette étude correspond au polytypisme de l'antigorite. De part sa structure ondulée et la présence des structures de type talc (TOT) au niveau des zones d'inversion de polarité des couches, les variations polytypiques de

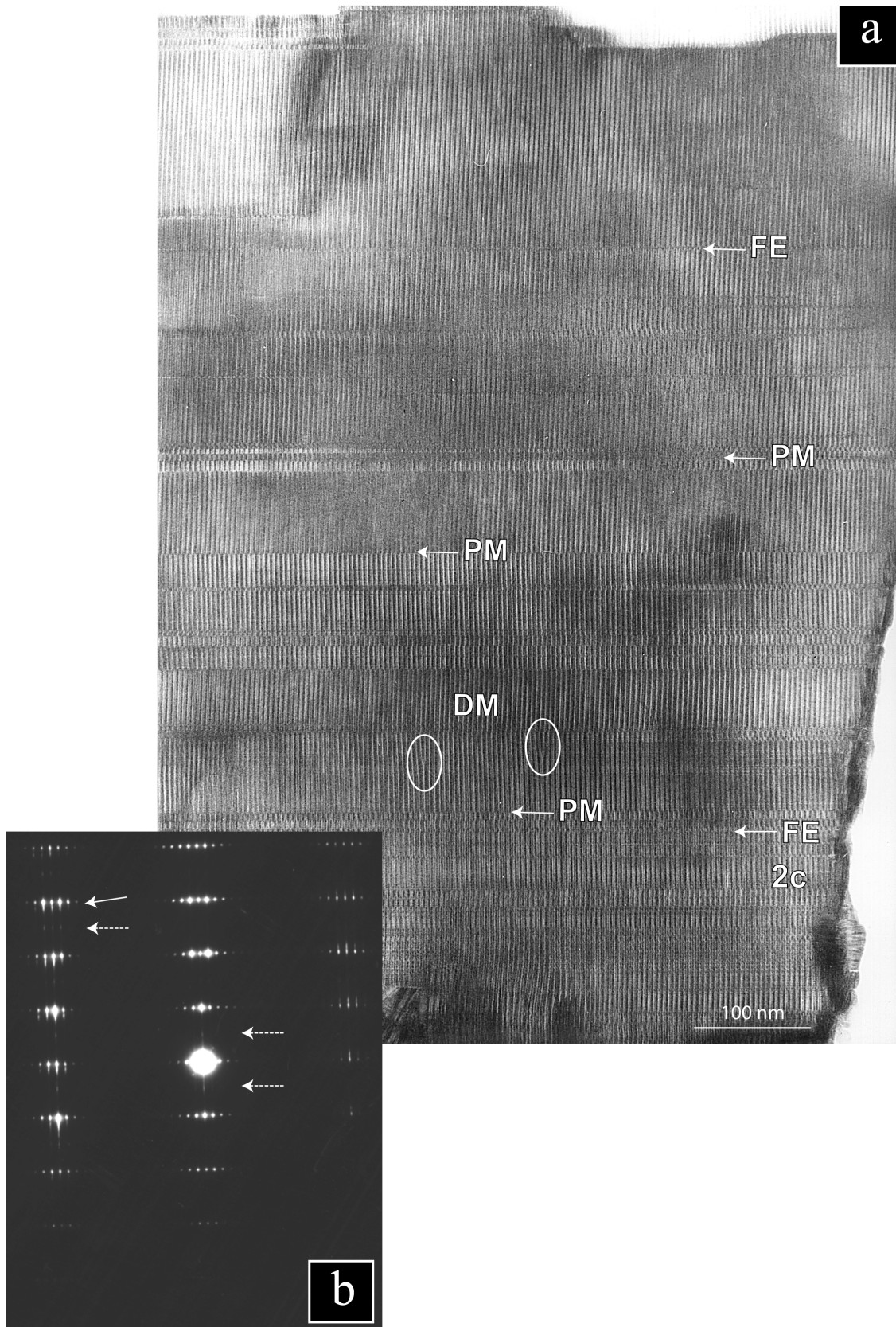


**Figure IV.14.** a) Micrographie électronique haute résolution présentant les microstructures d'un cristal d'antigorite provenant de la serpentinite 623-3 (Lago Superiore). Ce cristal est observé selon la direction [010]. b) représente un agrandissement de la partie encadré dans la photographie (PM : plan de macle), c) correspond à un cliché de diffraction résultant d'un cristal présentant des microstructures similaires. Les flèches pleines montrent les taches de diffraction dérivant de la présence de macles dans le cristal, les flèches en tirets montrent une intensification correspondant à l'apparition locale de polytypes à 2 couches.

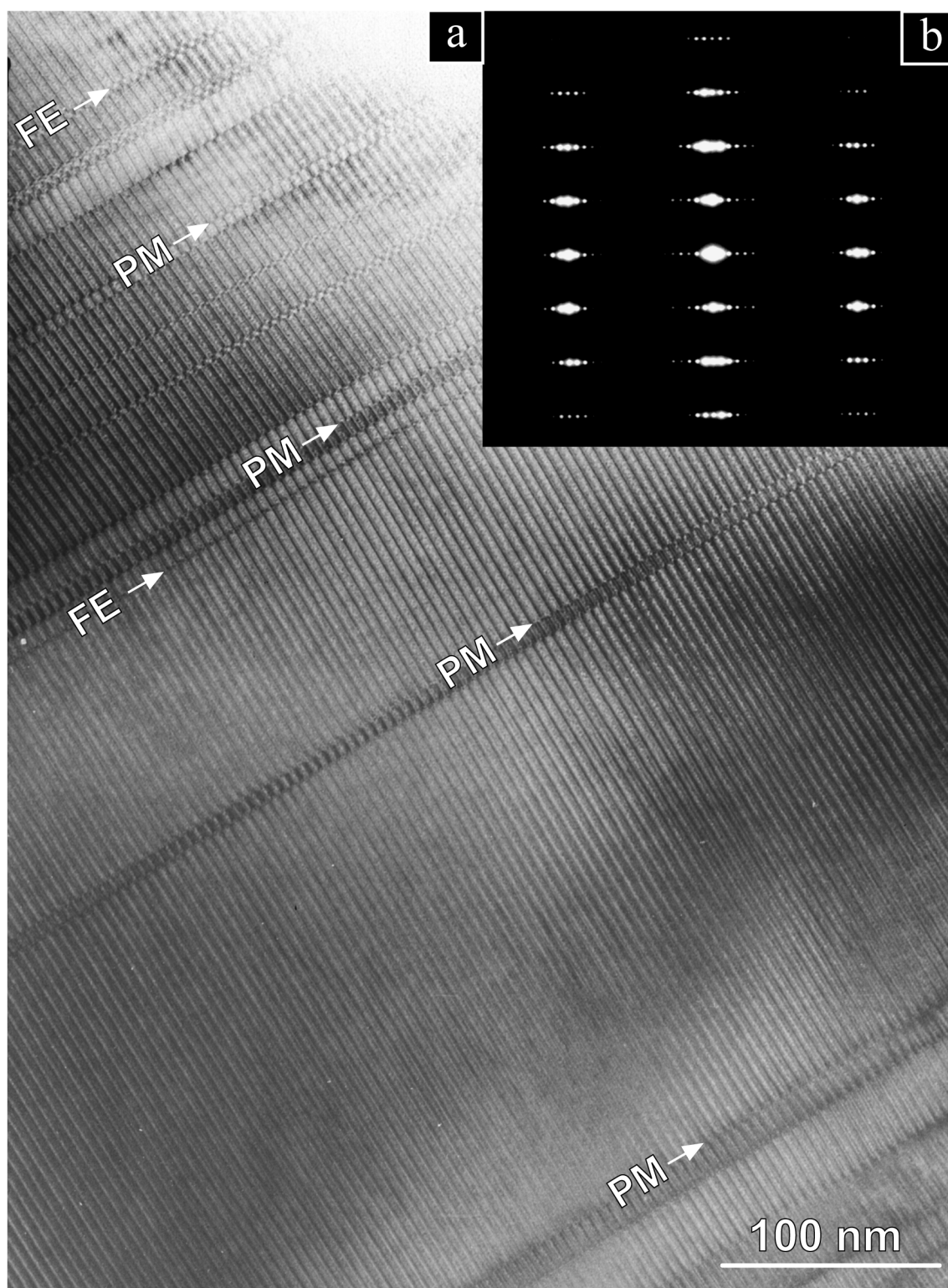
l'antigorite ont moins de liberté que dans le cas de la lizardite. Autrement dit, il est plus compliqué de faire varier le mode d'empilement de l'antigorite car de plus nombreuses contraintes cristallographiques doivent être respectées. Toutefois, il est fréquent de rencontrer dans l'antigorite des polytypes à 2 couches, dont la périodicité selon  $c^*$  est doublée par rapport au polytype à 1 couche. Sur les micrographies électroniques des figures IV.14 et IV.15, qui présentent des antigorites du Lago Superiore (IV.14) et du Passo Gallarino (IV.15), des domaines à 2 couches apparaissent localement. Toutefois, le mode d'empilement observé au sein de ces cristaux d'antigorite correspond majoritairement à un polytype monoclinique à 1 couche, avec une épaisseur de feuillet de 7.26 Å. En effet, la zone encadrée sur la figure IV.14 (antigorite du Lago Superiore), qui montre à faible grossissement des contrastes pouvant rappeler un domaine polytypique à 2 couches, n'est en fait qu'un polytype à 1 couche (cf. Fig. IV.15.b). Par contre, on observe de petits domaines au sein desquels apparaissent quelques feuillets à 2 couches, dont l'épaisseur atteint 14.6 Å en bas de la micrographie IV.14. Les clichés de diffraction confirment la faible proportion de domaines à 2 couches au sein des cristaux (Fig. IV.14.c et 15.b). En effet, l'apparition de domaines polytypiques à 2 couches ne se manifeste dans l'espace réciproque que par une légère augmentation de l'intensité diffusée à mi-chemin entre les taches  $00l$  et  $h0l$ . Ces domaines à 2 couches sont donc relativement rares dans les cristaux d'antigorite, puisque qu'une antigorite dont l'empilement serait principalement de type 2 couches présenterait un cliché de diffraction où les réflexions soulignant la périodicité à 14.6 Å seraient de même intensité que les autres taches de diffraction.

La plupart des cristaux observés, comme par exemple celui présenté sur la figure IV.16 représentant une antigorite du Viso Mozzo ne présentent aucun domaine à 2 couches. C'est visible sur la micrographie électronique, mais aussi sur le cliché de diffraction où la périodicité selon  $c^*$  est de 7.2 Å.

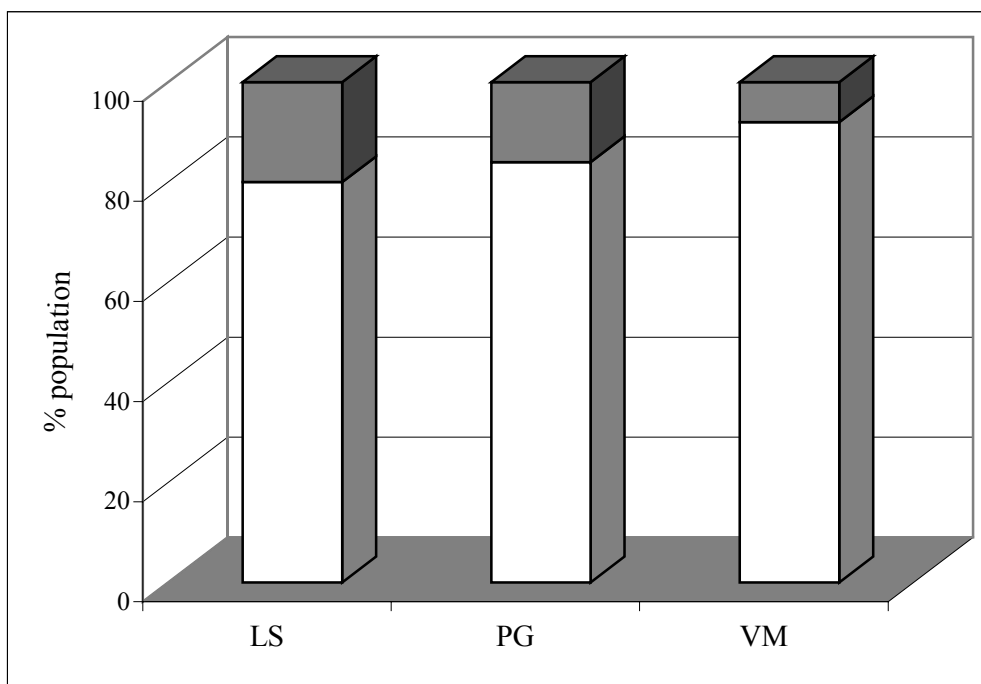
Les histogrammes présentés sur la figure IV.17 confirment en effet que les polytypes à 2 couches sont rares dans les antigorites du Monviso. De plus, lorsqu'ils apparaissent dans les cristaux d'antigorite, ces polytypes ne correspondent seulement qu'à des domaines restreints, comme c'est par exemple le cas dans le cristal du Lago Superiore présenté dans la figure IV.14.



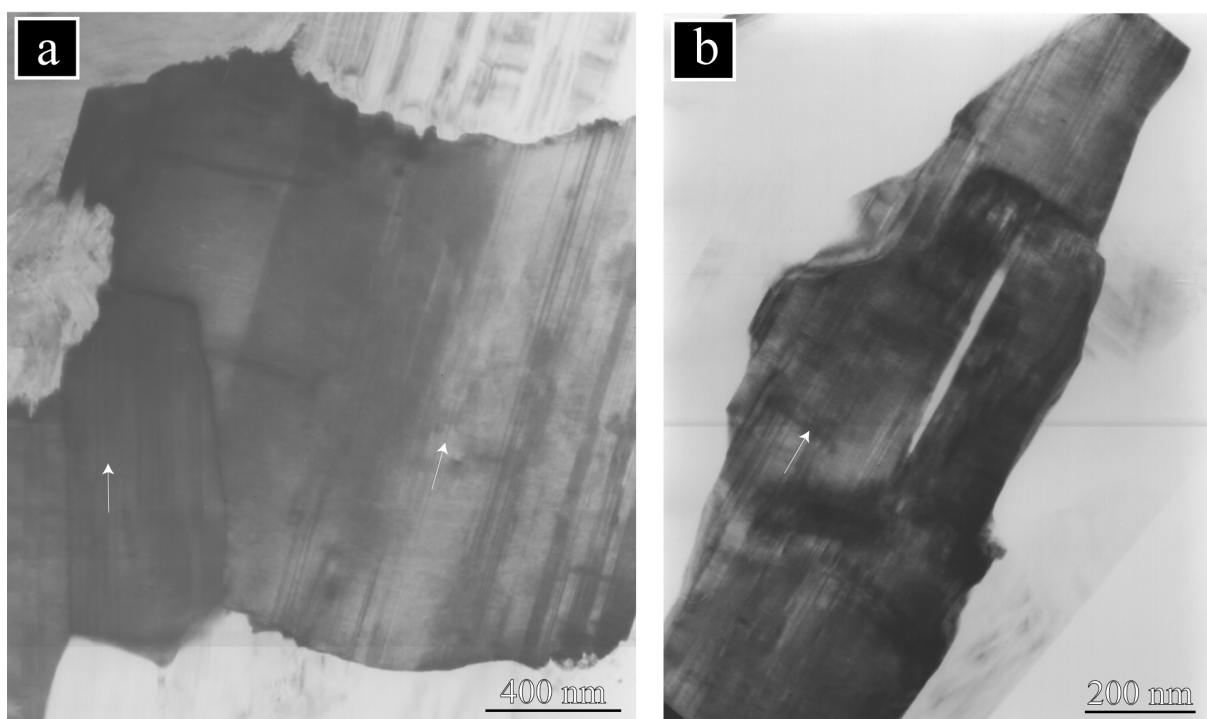
**Figure IV.15.** a) Micrographie électronique haute résolution d'un cristal d'antigorite issu de la serpentinite 624-7 (Passo Gallarino) observé selon la direction [010] (DM : dislocation de modulation, FE : faute d'empilement simple), b) présente le cliché de diffraction associé à l'image. La flèche pleine indique l'apparition des taches de diffraction résultant des domaines maclés dans le cristal, les flèches en tirets indique des taches de diffraction peu intenses montrant l'apparition de domaine à deux couches.



**Figure IV.16.** a) Micrographie électronique haute résolution d'un cristal d'antigorite issu de la serpentinite 624-2 (Viso Mozzo) observé selon la direction [010] et b) correspond au cliché de diffraction associé.



**Figure IV.17.** Histogrammes représentant les proportions de polytypes à 1 couche et à deux couches rencontrés dans les antigorites du Lago Superiore (LS), du Viso Mozzo (VM) et du Passo Gallarino (PG). Ces proportions dérivent de l'étude des clichés de diffraction (Annexe VI). En blanc sont présentés les proportions de polytypes à 1 couche et en gris les proportions de polytypes à 2 couches.



**Figure IV.18.** Microphotographies électroniques faible grossissement de cristaux d'antigorite (serpentinite 624-7 – Passo Gallarino), a) cristal trapu sans direction préférentielle de croissance, b) cristal d'antigorite allongé selon A. Les flèches blanches indiquent sur les deux micrographies la direction de A.



D'après ces résultats, on observe une légère tendance selon laquelle la proportion de polytypes à 2 couches augmente avec le degré métamorphique. En effet, la serpentinite 623-3 du Lago Superiore présente environ 20% de cristaux d'antigorite où apparaissent des domaines d'empilement à 2 couches, alors que les serpentinites du Viso Mozzo (624-2, 624-10, 627-1) en montrent moins de 10%. Plusieurs travaux notent une augmentation de la période des polytypes avec la pression à température quasiment constante (Jullien, 1995 ; Jullien *et al.*, 1996). Or, ces domaines de polytypisme à 2 couches n'ont pas été mis en évidence dans les antigorites éclogitiques de Cuba, mais dans les antigorites rééquilibrées lors de la rétrogenèse (zone de Zaza). Ces résultats sont donc *a priori* contradictoires. Cependant, les antigorites de la zone de Zaza à Cuba (amphibolites de bas degré) ont enregistré des conditions de température plus élevées que les serpentinites éclogitiques du massif de l'Escambray. Il n'est donc pas exclu que ces polytypes à 2 couches soient liées à des conditions de température élevées, quelques soient les conditions de pression.

### IV.5.4. Défauts microstructuraux dans les antigorites du Monviso

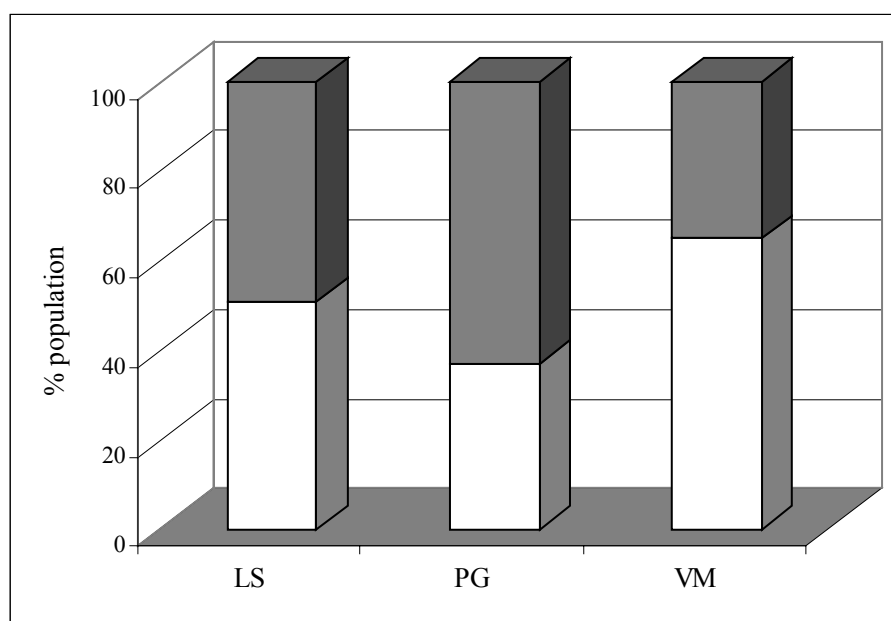
Du point de vue morphologique, les antigorites du Monviso arborent en général un aspect trapu, sans réelle direction préférentielle d'allongement (Fig. IV.18.a). La taille des cristaux est assez variable au sein des échantillons, allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns. Dans les mêmes échantillons, certains cristaux présentent une direction préférentielle d'allongement (Fig. IV.18.b). La direction de croissance préférentielle correspond toujours à la direction de modulation, c'est à dire **a**. Ces cristaux allongés ne sont pas fréquents dans ces échantillons, la majorité des antigorites présentant un habitus plutôt trapu. Ces deux types de morphologie sont observables dans tous les échantillons du Monviso.

Une vue générale montre que les cristaux d'antigorite présentant ce que nous avons appelé une "microstructure type" sont constitués d'un empilement régulier de feuillets, généralement selon une séquence à 1 couche. Ces antigorites sont peu affectées par des défauts, mais présentent néanmoins quelques domaines désordonnés (Fig. IV.14, 15 et 16). En effet, si l'on prend par exemple l'antigorite de l'échantillon 623-3 (Lago Superiore, Fig. IV.14), la surface la plus importante (approximativement 70 %) est parfaitement ordonnée. Le reste du cristal est affecté par des fautes dans la séquence d'empilement (macles et fautes d'empilement simples essentiellement). Or, le cliché de diffraction présenté sur la figure



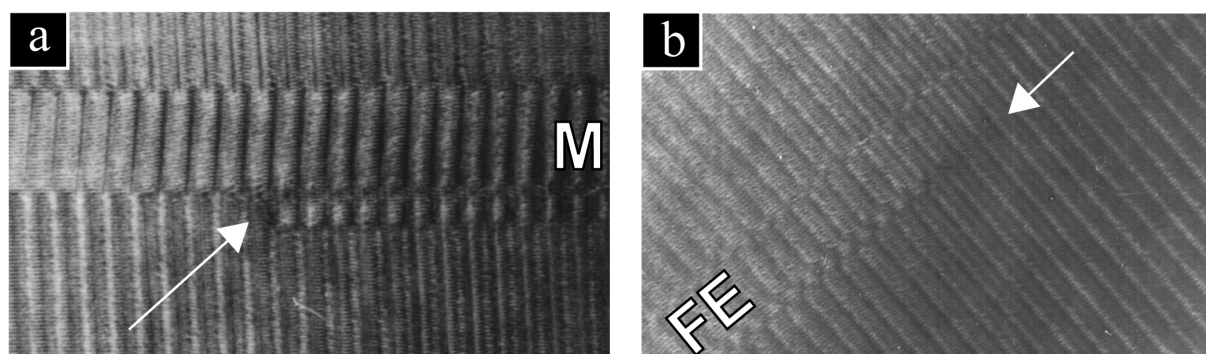
IV.14.c montre lorsque les domaines désordonnés représentent 30% du cristal, des traînées diffuses affectent déjà les taches de diffraction selon la direction  $c^*$ . Ces traînées diffuses matérialisent dans l'espace réciproque la présence de défauts plans dans l'agencement des feuillets perpendiculairement à la direction d'empilement. Les histogrammes présentés dans la figure IV.19 représentent la proportion d'antigorites ordonnées (c'est à dire dont les clichés de diffraction ne présentent pas de traînées diffuses selon  $c^*$ ) par rapport aux antigorites désordonnées. Notons que la microstructure type, quelque que soit le site, présente des domaines ordonnés allant de 60 à 90% en moyenne. La densité de défauts n'étant pas calculable précisément, en particulier parce qu'elle n'est pas homogène au sein des cristaux, le désordre sera évalué selon la proportion d'antigorites ordonnées face aux antigorites désordonnées.

On constate que la proportion des cristaux ordonnés par rapport aux cristaux désordonnés est légèrement variable selon les sites d'échantillonnage. En effet, les antigorites étudiées dans les serpentinites 624-2, 624-10 et 627-1 (Viso Mozzo) sont les plus ordonnées, avec près de 65% de cristaux peu fautés. Les serpentinites 624-7 et 624-8 (Passo Gallarino) présentent à l'opposé les antigorites présentant le plus fort taux de désordre. Rappelons ici que ces deux unités ont subi des conditions métamorphiques similaires. Les antigorites de l'échantillon 623-3 (Lago Superiore) présentent un taux intermédiaire d'environ 50% de cristaux ordonnés.



**Figure IV.19.** Histogrammes représentant les proportions de cristaux ordonnés (en blanc) et de cristaux désordonnés (en gris). Ces proportions dérivent de l'étude des clichés de diffraction (Annexe VI).

Le type de défaut le plus fréquemment rencontré dans les antigorites du Lago Superiore correspond aux fautes d'empilement simples et plans de macles. Ces défauts, observables sur les figures IV.14, 15 et 16, affectent la structure en décalant deux feuillets successifs de  $A/2$ , c'est à dire d'une demi longueur d'onde (cf. chap. I). Des observations en MET, associées à des considérations cristallographiques, suggèrent que ces fautes peuvent correspondre à des défaut de croissance. La micrographie électronique présentée dans la figure IV.20.a montre un domaine maclé dont l'épaisseur varie latéralement. Sur la micrographie V.20.b, on voit une faute d'empilement qui n'affecte pas l'ensemble du cristal, mais qui montre une interruption de propagation et passe latéralement à un empilement ordonné. En première approximation, on peut supposer que ce type de fautes dérive de l'application d'une contrainte cisailante. En effet, de telles fautes d'empilement sont caractérisées par un glissement des feuillets les uns par rapport aux autres selon la direction **a**. De plus, la structure ondulée et les structures de type talc au niveau des inversions de polarité des couches semblent ne pas faciliter ce type d'opération. On peut penser qu'il est justement nécessaire d'envisager la présence d'une contrainte pour obtenir ce type de structure. Cela dit, outre le décalage de  $A/2$  des feuillets, ce défaut d'empilement est aussi caractérisé par un renversement des feuillets, qui permet d'ajuster le déphasage (cf. chap. I). Or, ce renversement des feuillets est difficilement réalisable après la cristallisation du cristal. De plus, les macles de croissance sont généralement droites, ce qui permet en général de les différencier des macles mécaniques (e.g., Blenkinsop, 2000). Enfin, les antigorites étudiées sont supposées avoir été préservées de la déformation.



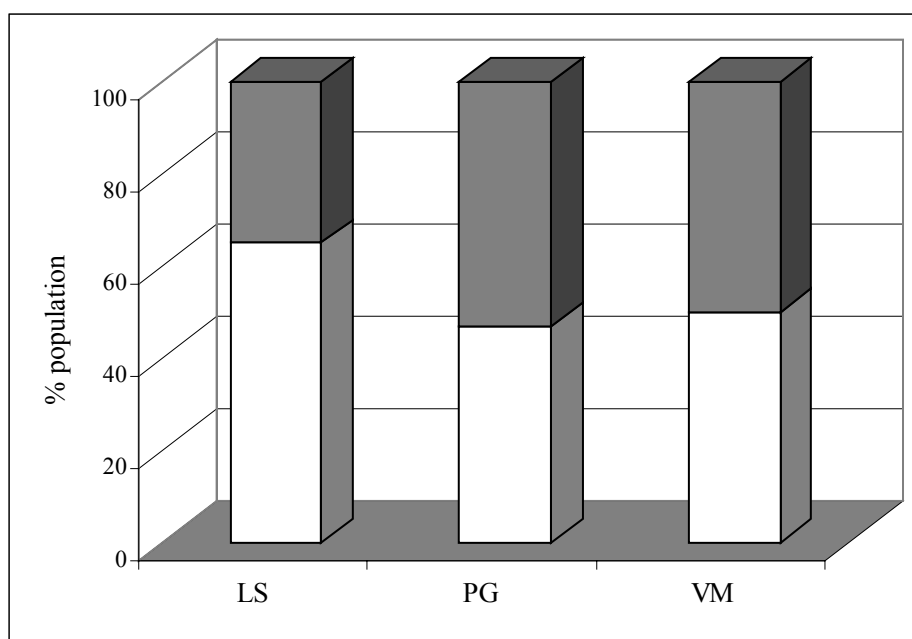
**Figure IV.20.** a) zone maclée affecté par une faute d'empilement et qui passe latéralement à un empilement ordonné (623-3), b) Faute d'empilement qui passe latéralement à un empilement ordonné (624-8)

Des macles affectent les cristaux d'antigorite de tous les sites de la zone d'étude (figures IV.14, 15 et 16). Dans la majorité des cristaux caractérisés en MET, les domaines maclés avec décalage des feuillets affectent des domaines restreints dans les antigorites

(moins de 20% du cristal, comme c'est le cas par exemple sur la micrographie IV.14.a représentant une antigorite du Lago Superiore).

Les proportions de cristaux affectés par des macles sont présentées sur la figure IV.21. Ces macles affectent une proportion importante des cristaux d'antigorite du Passo Gallarino et du Viso Mozzo (Fig. IV.21). Elles sont moins fréquentes dans les antigorites de plus haut degré métamorphique (Lago Superiore).

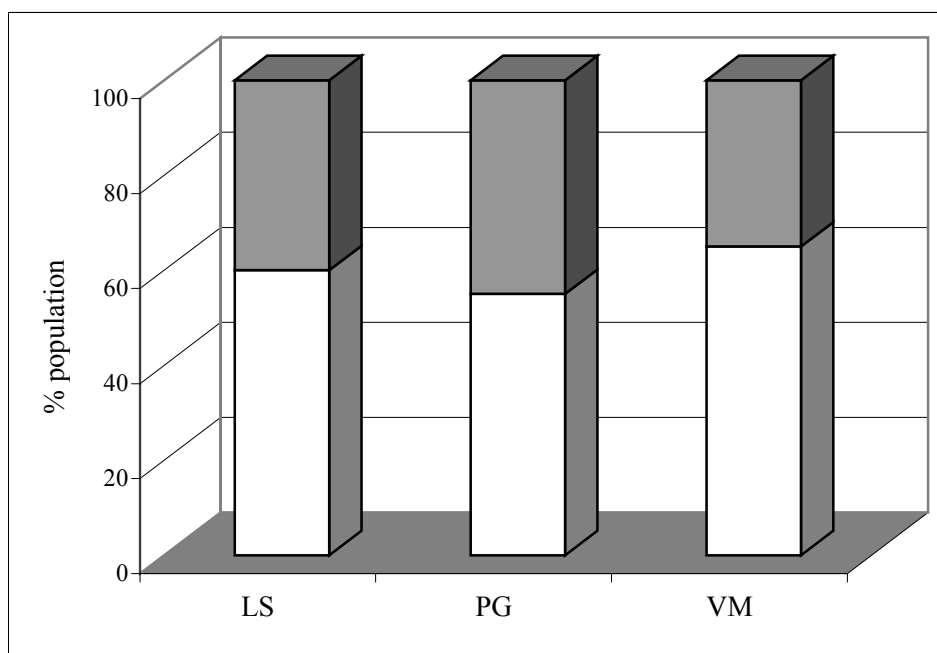
Fréquemment, ces macles se manifestent par une variation de l'angle  $\beta$  de part et d'autre du plan de macle. Cette variation résulte du décalage des feuillets (offset). La figure IV.20a montre effectivement ce type de structure où de part et d'autre du domaine maculé, l'antigorite présente une séquence d'empilement dite normale, de type monoclinique à 1 couche, (avec un angle  $\beta$  d'environ  $91^\circ$ ), alors que la zone entre les deux plans de macles (notée M) montrent des feuillets décalés (offsets) les uns par rapport aux autres, c'est à dire montrant une séquence d'empilement différente.



**Figure IV.21.** Histogrammes représentant les proportions de cristaux présentant des domaines maculés (en gris) et de cristaux non maculés (en blanc). Ces proportions dérivent de l'étude des clichés de diffraction (Annexe VI).

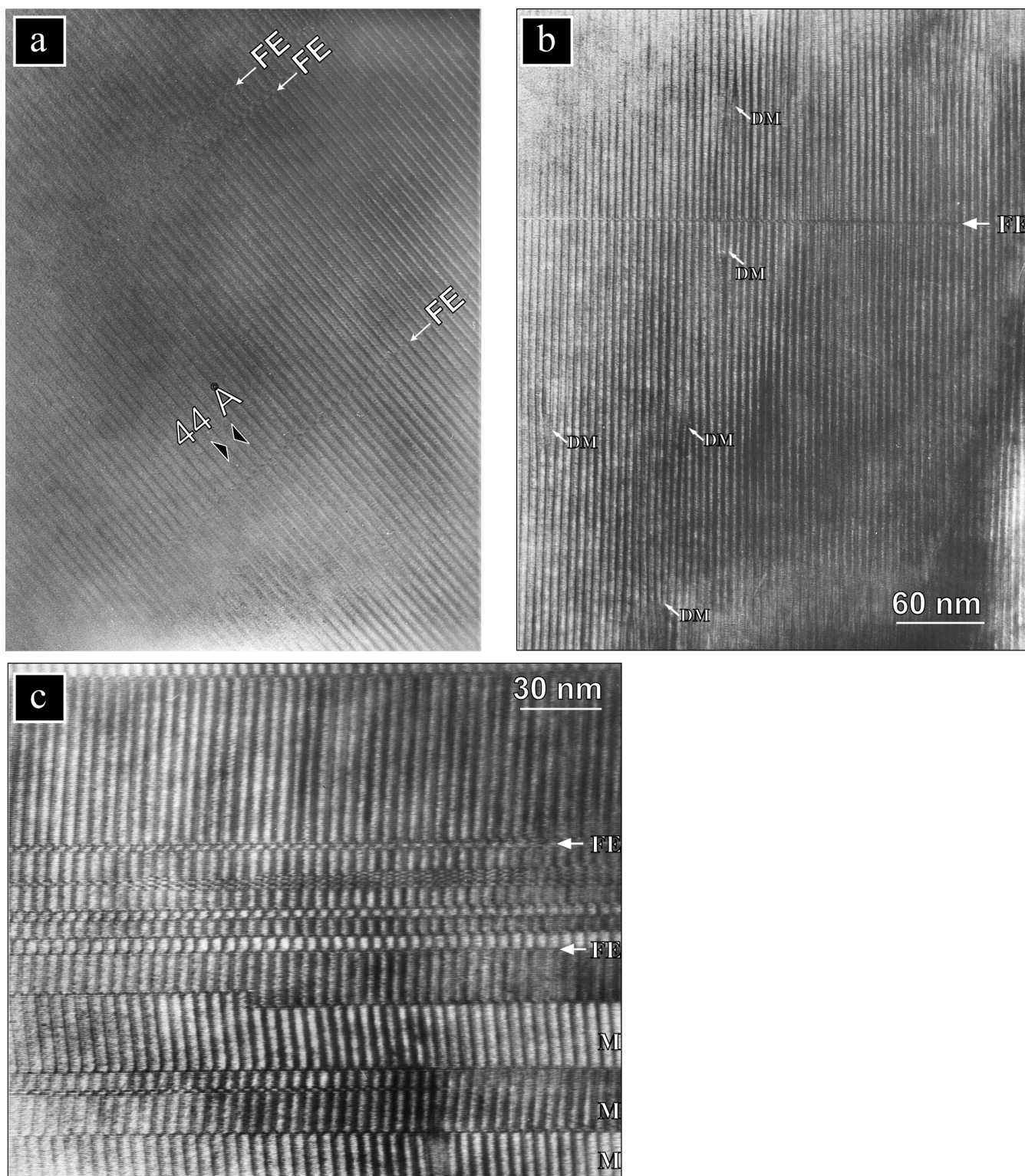
Les offsets ne sont pas toujours visibles sur l'image haute résolution. Ils apparaissent par contre nettement sur les clichés de diffraction, et se manifestent par un décalage des taches de surstructures selon la direction  $a^*$  (cf. Fig. I.14). Ce phénomène de décalage peut

également traduire la présence d'une contrainte cisailante lors de la croissance de l'antigorite. Ces décalages de feuillets accompagnent généralement les macles et sont relativement fréquents dans les antigorites du Monviso (Fig. IV.22). Quelques cristaux montrent des offsets qui affectent la totalité du cristal. Ces décalages se manifestent sur les clichés de diffraction par un basculement de la direction de modulation par rapport à celle de la maille de la sous structure serpentine (cf. Fig. I.17).



**Figure IV.22.** Histogrammes représentant les proportions de cristaux présentant des offsets (en gris) et de cristaux ne présentant pas ce type de défauts (en blanc). Ces proportions dérivent de l'étude des clichés de diffraction (108 clichés).

Nous avons jusqu'ici évoqué les microstructures les plus statistiquement représentatives des antigorites du Monviso. La microstructure type, quelque soit le site d'échantillonnage de l'antigorite, est donc représentée par des cristaux généralement trapus, avec des domaines ordonnés représentant entre 60 et 90 % du cristal. Les zones désordonnées sont caractérisées par l'apparition de fautes d'empilement (simple ou plan de macle). La figure IV.23 permet d'imager des cristaux présents dans les différents sites et se différenciant de cette microstructure type. La micrographie IV.23a présente un cristal d'antigorite parfaitement ordonné, avec de rares fautes d'empilement. Ce type de cristal rappelle les cristaux mis en évidence dans les serpentinites éclogitiques du massif de l'Escambray (Cuba Central, cf. chap. III). D'autres cristaux présentent des proportions



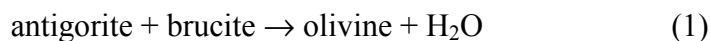
**Figure IV.23.** Micrographies électroniques d'antigorites observées selon [010]. a) antigorite parfaitement ordonnée avec de rares fautes d'empilement (PG), b) antigorite présentant de nombreuses dislocations de modulations (VM), c) antigorite affectées par de nombreux défauts plans (PG)

importantes de dislocations de modulation (Fig. IV.23b). Or, ce type de défaut est dans l'ensemble assez rare dans les antigorites du Monviso. Enfin, quelques cristaux présentent une proportion importante de défauts plans, ce qui leur confère une structure hautement désordonnée (Fig. IV.23c). Ces variations microstructurales, même si elles ne représentent pas la majorité des cristaux, restent fréquentes. De plus, elles se produisent non seulement au sein du même échantillon, mais aussi à l'intérieur de la même préparation pour la MET.

### IV.6. Discussion

En raison du manque d'outils permettant de réaliser des estimations thermobarométriques fiables directement sur les serpentinites, le choix du cadre d'étude pour ce travail s'est porté sur le massif du Monviso. Ce massif, appartenant aux Alpes Occidentales, présente le double avantage d'être constitué d'importantes masses de serpentinites associées aux roches basiques de HP-BT et d'avoir été l'objet de nombreuses études, dont certaines sur les conditions enregistrées lors du métamorphisme alpin (Blake *et al.*, 1995 ; Messiga *et al.*, 1999 ; Schwartz *et al.*, 2000). Par le biais d'une campagne d'échantillonnage minutieuse, il a été possible de corréler les conditions métamorphiques estimées sur les metabasites des trois sites présentés dans cette étude à celles subies par les serpentinites. Les échantillons proviennent de trois sites dans le massif du Monviso, qui présentent un gradient de pression de l'ordre de 7 kbars accompagné de variations de température d'environ 150°C.

L'étude pétrologique des serpentinites alpines a confirmé que les antigorites sont stables sur une grande gamme pression – température. En effet, les conditions enregistrées par les serpentinites étudiées s'inscrivent le long d'un gradient caractéristique du métamorphisme régional de HP-BT et aucune réaction métamorphique n'a été observée dans ces échantillons. Pourtant, si l'on considère les conditions pression – température estimées pour le Lago Superiore ( $P > 24$  kbars et  $T = 620 \pm 50^\circ\text{C}$ , Messiga *et al.*, 1999 ;  $P = 19 \pm 2$  kbars et  $T = 580 \pm 40^\circ\text{C}$  ; Schwartz *et al.*, 2000), la réaction de déstabilisation partielle de l'antigorite (1) aurait dû être recoupée dans tous les échantillons, et de l'olivine aurait dû apparaître.



Cela étant, Bromiley & Pawley, (2003) ont montré que l'aluminium augmente la stabilité thermique de l'antigorite. La figure IV.7 montre que les antigorites contiennent toutes quelques pds% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (environ 3% pondéral). D'après Bromiley & Pawley (2003), une augmentation de près de 40°C de la réaction de déstabilisation totale de l'antigorite est atteinte pour une substitution de l'ordre de 3.06 pds%, ce qui est du même ordre que le taux de substitution dans l'ensemble des serpentinites du Monviso. De plus, le terme brucitique dans l'équation indique que pour que cette réaction soit recoupée, il doit nécessairement y avoir un apport en magnésium, vraisemblablement via les fluides. Cela traduit le déficit de magnésium dans l'antigorite pour produire de l'olivine. Sans cet apport, la réaction ne se produit pas, et c'est ce qui semble se produire dans les serpentinites du Monviso. Donc, malgré un échantillonnage couvrant une gamme de pression température allant de 12 à 19 kbars pour des températures allant de 460 à 580°C, soit un enfouissement de 30 à 70 km, aucune réaction minéralogique n'est observable dans ces roches.

En considérant l'ensemble des serpentinites du Monviso, deux types de textures ont été mise en évidence, sans lien particulier avec le site d'échantillonnage, et par là même avec les conditions P-T. Nous avons distingués les serpentinites ayant préservé des traces de la texture océanique originelle (623-3 dans le Lago Superiore ; 624-7 et 624-8 dans le Passo Gallarino ; 624-2 , 624-3, 624-4, 624-10, 624-10 et 627-1 pour le site du Viso Mozzo) des serpentinites déformées lors de la rétro-morphose. Malgré la trace des mailles soulignées par les magnétites, ces serpentinites présentent une texture interpénétrative constituée d'antigorites, traduisant la recristallisation des serpentines océaniques lors du métamorphisme alpin. Les serpentinites cisailées (623-2, 625-6 pour le Lago Superiore, et 624-9 pour le Passo Gallarino) au sein desquelles apparaissent fréquemment des chlorites, ont largement enregistré la déformation rétro-morphique. En effet, ce minéral est particulièrement abondant sous les conditions métamorphiques du faciès des Schistes verts, par définition (*e.g.*, Laird, 1988). Le fait de trouver dans un même site des serpentinites préservées dans une matrice de serpentinites extrêmement cisailées confirme la localisation importante de la déformation au sein des serpentinites (Hermann et al., 2001).

L'étude en microspectroscopie Raman, utilisée pour la caractérisation des serpentines dans l'ensemble des serpentinites, n'a pas permis de mettre en évidence une corrélation entre le signal Raman et l'histoire métamorphique enregistrée par les serpentines. Cela était suspecté dans le domaine des basse fréquence dans la mesure où l'étude HP des serpentine a

montré que les feuillets sont peu affectés par les variations de pression. De plus, à basse fréquence, les modes dus aux liaisons octaédriques sont convolués (complexité de la structure de l'antigorite) et les liaisons tétraédriques sont difficilement identifiables (cf. chap. II). Dans le domaine d'élongation des groupements OH, aucune variation corrélable au degré métamorphique n'a été observée. Le traçage des conditions métamorphiques proposé par Beyssac *et al.* (2002 a et b) n'est donc pas réalisable sur les antigorites.

L'étude en MET des antigorites du Monviso montre que les variations polysomatiques intracristallines sont corrélables aux conditions métamorphiques. Dans ces échantillons de HP-BT, aucune variation polysomatique intracristalline n'a été observée. En cela, nous rejoignons les observations réalisées sur les antigorites de Cuba Central, où ce type de désordre n'a pas non plus été mis en évidence en MET. Or, les antigorites de bas degré métamorphique, telles que celles de Val Malenco (Mellini *et al.*, 1987) ou les antigorites de veines (Viti & Mellini, 1996), ont la caractéristique de présenter des variations polysomatiques importantes à l'échelle du cristal. Dans des antigorites de matrice ayant cristallisé aux alentours de 550°C lors d'un épisode de métamorphisme de contact, Mellini *et al.* (1987) ont mis en évidence ces variations de longueur d'onde de modulation pouvant être très importantes. Au sein d'un monocristal,  $A$  passe latéralement de 41 Å à plus de 60 Å. Au sein d'un échantillon de BP-BT de la même région, les auteurs reportent même une variation de  $A$  depuis 59 Å à plus de 100 Å. Or, les antigorites du Monviso ont cristallisé sous des conditions de température similaires voire inférieures à celles des antigorites de HT de Mellini *et al.* (1987) (580°C pour le Lago Superiore, 460°C pour le Viso Mozzo et 450°C pour le Passo Gallarino). La régularité de la longueur d'onde de modulation semble donc bien être un marqueur des hautes pressions. Wunder *et al.* (2000 ; 2001) ont observé ces variations polysomatiques au sein d'antigorites synthétisées à HP. Toutefois, le fait justement qu'il s'agissent de cristaux synthétiques mal cristallisés (Wunder *et al.*, 2000) rendent leur résultats difficilement comparables avec des antigorites naturelles bien cristallisées. De plus, il peut aussi être envisagé que les variations mises en évidence par les auteurs correspondent à un artefact, dans la mesure où il est difficile d'obtenir des images parfaitement orientées de cristaux d'antigorites synthétiques, ces dernières s'amorphisant très rapidement sous le faisceau d'électron.

Par contre, les autres types de variations microstructurales ne montrent pas de corrélation nette avec le degré métamorphique. La variabilité de la longueur d'onde de



modulation entre les divers cristaux mise en évidence au cours de cette étude semble être un trait caractéristique des antigorites en général, puisqu'elle est observée par de nombreux auteurs dans des serpentinites ayant cristallisé sous des conditions variées (e.g., Mellini *et al.*, 1987 ; Viti & Mellini, 1996 ; Bromiley & Pawley, 2003). L'étude des serpentinites du Monviso est en désaccord avec les résultats présentés par Mellini *et al.* (1987) puis par Wunder, proposant que la longueur d'onde de modulation peut être utilisée comme un thermomètre. D'après les auteurs, cette longueur d'onde diminue lorsque la température augmente. Ainsi, selon Wunder *et al.* (2001), les antigorites du Lago Superiore par exemple devraient présenter des valeurs de  $m$  entre 14 et 15. Cependant, il faut noter que les auteurs ont réalisé leur mesure sur des antigorites synthétiques purement magnésiennes, alors que les antigorites du Monviso présentent des taux de substitution assez important, avec environ 3% d'aluminium et 2 à 3 % de fer (cf Fig. IV.7). Mellini *et al.* (1987) ont travaillé sur des antigorites naturelles, qui présentent vraisemblablement des substitutions (pas de données à ce sujet dans l'article). Ils prédisent aussi des valeurs de  $m$  entre 14 et 16, ce qui est inférieur aux valeurs qui sont reportées pour les antigorites du Monviso (Fig. IV.12). Par ailleurs, Bromiley & Pawley (2003) ont reporté des valeurs de  $m$  similaires, majoritairement à 17, pour des antigorites purement magnésiennes et pour des antigorites avec 3 pds% d'aluminium. La variation de la composition chimique ne semble donc pas suffisante pour expliquer ce désaccord. De plus, différentes valeurs de  $m$ , allant de 15 à 21, ont été reportées d'après l'étude des antigorites du Monviso alors que la composition chimique des antigorites demeure relativement constante (cf. Fig. IV.7).

De même, ce travail ne permet pas non plus de vérifier la tendance mise en évidence dans les antigorites éclogitiques du massif de l'Escambray (Cuba Central, cf. chap. III). En effet, les cristaux désordonnés dans les serpentinites du Monviso constituent entre 35 (VM) et 63 % (PG) des cristaux d'antigorite étudiés lors de ce travail. Or, les antigorites éclogitiques du massif de l'Escambray étaient parfaitement ordonnées à plus de 75%. De plus, les domaines maclés et les offsets se sont avérés rares dans les antigorites du massif de l'Escambray. Notons cependant que la serpentinite éclogitique Cu 65 (massif de l'Escambray) a été totalement préservée de la rétro-morphose par une matrice de métasédiments, rhéologiquement plus faible. Dans le Monviso, les serpentinites préservées sont emballées dans une matrice elle-même constituée de serpentinites. Il n'y a donc aucune barrière rhéologique entre les serpentinites préservées et les serpentinites déformées. De plus, les serpentinites du Monviso montrent en microscopie optique des veines de rétro-morphose. Il est

donc envisageable que les serpentinites du Monviso n'aient pas été aussi bien préservées de la déformation rétro-morphique que ne l'ont été les serpentinites du massif de l'Escambray. On peut donc supposer que les antigorites n'enregistrent les variations du degré métamorphique qu'en condition de pression hydrostatique.

Des études ont suggéré que l'augmentation de la périodicité de l'empilement, autrement dit le polytypisme à plusieurs couches, serait marqueur des hautes pressions (Jullien, 1995 ; Jullien *et al.*, 1996). D'après les résultats présentés ici, cette proposition n'est pas clairement vérifiée. En effet, même si une légère tendance à l'augmentation des proportions de polytype à 2 couches avec la pression semble se dégager de l'étude des serpentinites du Monviso, elle n'est pas vérifiée par les observations des antigorites de HP de Cuba. Le polytypisme à 2 couches des antigorites est largement décrit dans la littérature (*e.g.*, Kunze, 1956 ; Spinnler, 1985 ; Grobety, 2003). Grobety (2003) propose que les polytypes à 2 couches correspondent à des structures héritées des chlorites, qui sont des phyllosilicates de type TOT dont l'épaisseur du feuillet est justement de 14.3 Å. Cette explication peut être effectivement évoquée lorsque les cristaux d'antigorites sont purement des polytypes à 2 couches. Or, dans le cas présent, les domaines à 2 couches sont minoritaires et s'insèrent dans des structures à 1 couche principalement. Aucun cristal montrant seulement un empilement à 2 couches n'a été mis en évidence au cours de cette étude. De plus, les seules réactions impliquant des chlorites dans nos échantillons correspondent plutôt à une déstabilisation de l'antigorite en chlorite lors de la rétro-morphose sous le faciès des schistes verts (serpentinite 625-6 dans le Lago Superiore par exemple). Enfin, les polytypes à 2 couches mis en évidence au cours de cette étude apparaissent préférentiellement dans les domaines maclés des antigorites (Fig. IV.14 et 16). On peut donc envisager, dans la mesure où le polytypisme peut résulter du maclage périodique des feuillets (*cf.* chap. I), que ces polytypes à 2 couches apparaissent à la faveur des processus qui produisent les plans de macles et non à celle d'une augmentation des conditions métamorphiques.

Toujours dans le but de caractériser les microstructures des serpentinites de haut degré métamorphique, un échantillon éclogitique provenant de l'unité éclogitique du Tso Moriri (Ladakh, NW de l'Inde) a été caractérisé en pétrologie optique dans le but d'être étudié en MET (Annexe V). Malgré le passage des réactions métamorphiques de haut degré, cet échantillon, pourtant le mieux préservé à première vue, a présenté en microscopie optique des

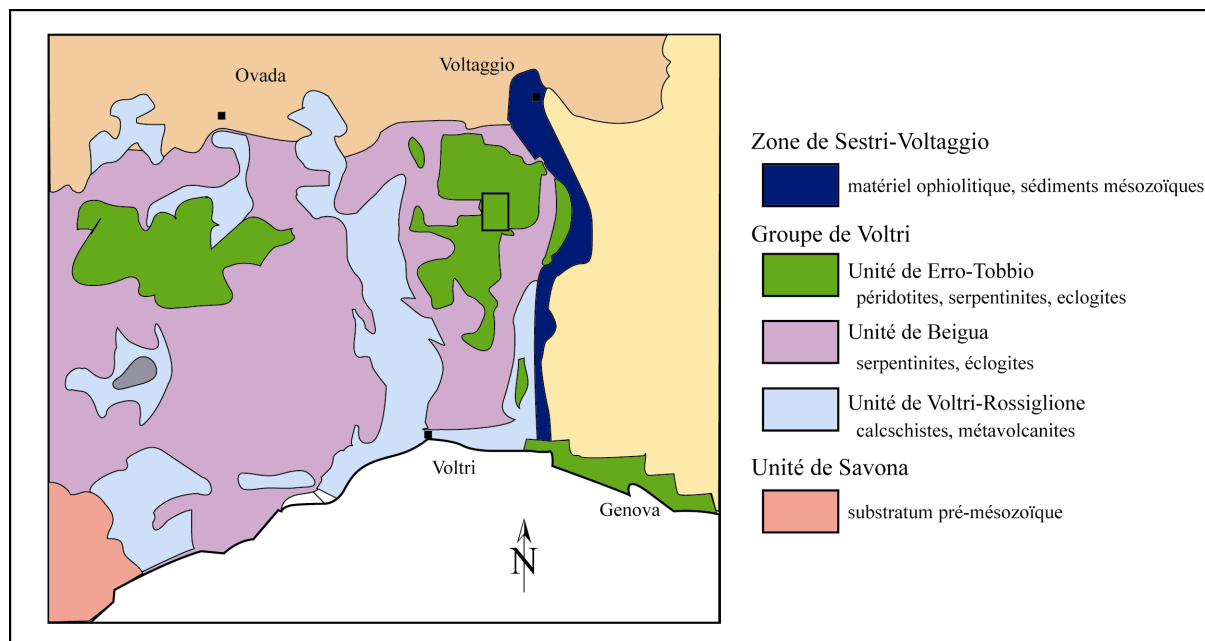
traces de rétromorphose importantes (recristallisation tardive, veines). L'étude en MET n'a donc pas été réalisée.

Les défauts observés dans les antigorites du Monviso en général sont essentiellement des défauts de type plan (faute d'empilement qui se produisent selon les plans (001). Or, comme tout phyllosilicate, la structure de l'antigorite est plus faible selon le plan basal, et ce malgré l'absence de plan de clivage parfait (001). La rétromorphose lors de l'exhumation est fréquemment liée à la déformation. De plus, les masses de serpentinites du Monviso sont hautement cisailées à l'échelle du massif. Il est donc possible que la rétromorphose se manifeste par l'apparition de défauts selon cette direction de faiblesse (001). Donc, en préservant les textures interpénétratives, il n'est pas totalement exclu qu'une légère déformation puisse créer ce type de défauts plan dans les microstructures des antigorites. Afin de tenter d'amener un élément de réponse à cette proposition, il est nécessaire de s'intéresser au comportement des antigorites soumises à la déformation. Le chapitre V est consacré à l'étude de serpentinites alpines cisailées.

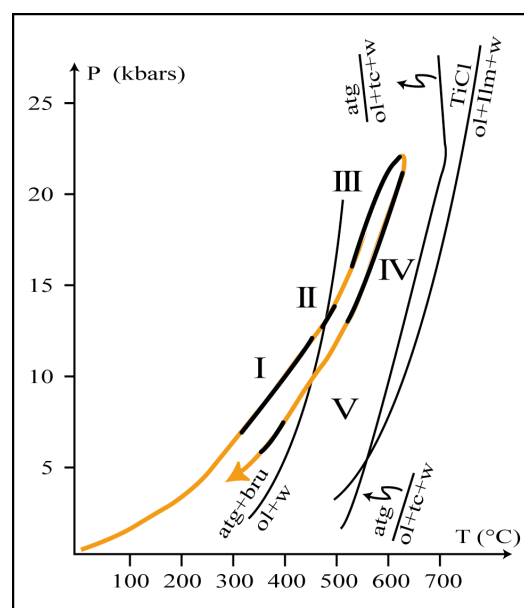
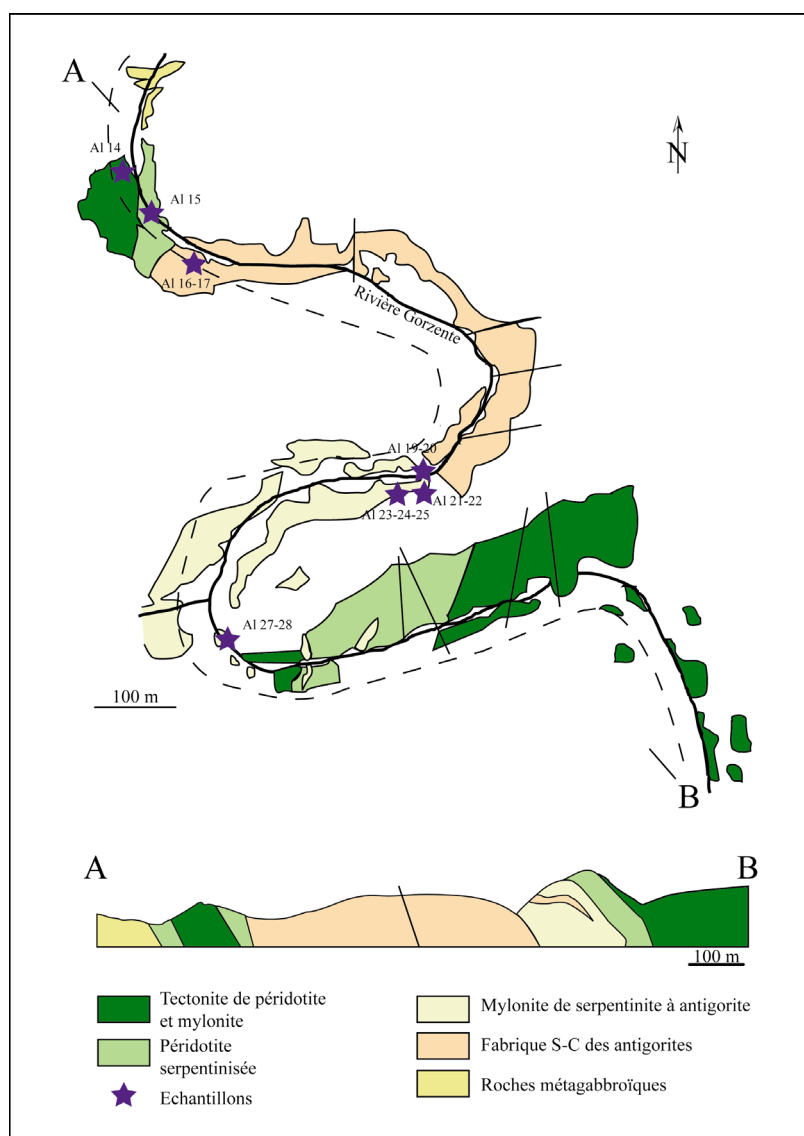
### V.1. Introduction

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'hormis une mise en ordre du polysomatisme intracristallin, les microstructures des antigorites ne peuvent être systématiquement reliées au gradient métamorphique. Dans le cadre du Viso, un certain nombre de facteurs suggère que les serpentinites ont localement enregistré la déformation rétromorphique (mode d'affleurement, présence de veines rétromorphiques même dans les échantillons les mieux préservés, type de défauts). Il semblait donc logique de s'intéresser caractères microstructuraux d'antigorites cisailées. En effet, le comportement des serpentines lors de la déformation en contexte convergent n'est à l'heure actuelle pas clairement défini, essentiellement en raison du manque de données mécaniques fiables sous ces conditions. Généralement, le mécanisme adopté par les phyllosilicates pour accommoder la déformation s'apparente à des glissements de feuillets les uns par rapport aux autres selon les plans (001), autrement dit les plans de clivage (e.g., Bons & Schryvers, 1988, Kronenberg *et al.*, 1990, Mares & Kronenberg, 1993). Ce mode de déformation est effectivement envisageable pour la lizardite. Cela étant, il est moins évident pour l'antigorite dont la structure présente des liaisons de type covalent selon  $c^*$  au niveau de l'inversion de polarité des feuillets (cf. chap. I). Des travaux expérimentaux suggèrent pour les serpentinites un comportement cassant, que ce soit à basse température et haute pression (Escartin *et al.*, 1997) ou pour les conditions de déstabilisation de l'antigorite (Raleigh & Patterson, 1965 ; Neufeld *et al.*, 2003).

Par l'analyses des microstructures d'antigorites cisailées sous des conditions PT connues, nous pouvons obtenir des arguments qui permettraient de préciser les modalités de déformation de ces minéraux. Cette étude a été réalisée sur les serpentinites de l'unité ultrabasique de Erro-Tobbio. Hermann *et al.* (2000) ont présenté un échantillonnage très complet de serpentinites ayant préservé des structures progrades et rétrogrades, en précisant les conditions métamorphiques présidant à chacun des stades de déformation. Une étude pétrologique a été réalisée sur ces échantillons afin de déterminer Les caractères de la déformation à l'échelle de la lame mince ont été obtenus par une étude pétrologique conventionnelle. Ce travail a par ailleurs permis de sélectionner susceptibles d'être intéressantes en MET. Le but de l'étude en MET était de mettre en évidence les caractéristiques microstructurales des antigorites ayant enregistré non seulement des variations des conditions pression-température, similaires à celles enregistrées dans le



**Figure V.1.** Carte générale du Massif de Voltri au sein des Alpes Occidentales. Ce massif est constitué de trois nappes ophiolitiques issues de l’océan Liguro-piémontais (redessinée à partir de Hermann *et al.*, 2000)



**Figure V.3** Diagramme pression – température – déformation basé sur les structures observées au sein des mylonites à antigorite de Erro-Tobbio (Hermann *et al.*, 2000)

**Figure V.2.** Carte détaillée de la partie supérieure de la rivière Gorzente. Les étoiles indiquent la localisation des échantillons (redessinée à partir de Hermann *et al.*, 2000)

Monviso, mais aussi une déformation intense liée à la convergence, l'objectif final étant de déterminer dans quelle mesure intervient la déformation dans l'acquisition des microstructures observées.

### V.2. Contexte géologique et localisation des échantillons

Situé à la transition Alpes-Appennins, le Massif de Voltri (Alpes Occidentales, Italie) fait partie des unités penniques internes. Il est séparé des Apennins à l'Est par la zone de Sestri-Voltaggio. Ce massif s'est mis en place tectoniquement au dessus de gneiss hercyniens et d'amphibolites qui montrent une évolution métamorphique depuis le faciès schistes verts jusqu'au faciès schistes bleus lors de la collision alpine (Messiga & Scambelluri, 1991). Les trois unités qui constituent ce massif correspondent à des portions de l'océan Mésozoïque Liguro-Piémontais (Chiesa *et al.*, 1975 ; Piccardo, 1984). Parmi ces unités, on distingue l'unité de Erro-Tobbio, essentiellement constituée de lherzolites plus ou moins serpentinisées accompagnées de quelques harzburgites, dunites et pyroxénites (Piccardo *et al.*, 1988 ; Hermann *et al.*, 2000). L'unité de Erro-Tobbio a subi, mais surtout préservé un cycle orogénique complet, qui débute par l'exhumation d'un manteau subcontinental lors d'une phase de rifting et sa mise en place sur le plancher océanique téthysien. Suit son enfouissement provoquée par la convergence de l'Apulie et de l'Europe. Au final, l'unité a été exhumée puis mise en place à sa localisation actuelle (Piccardo *et al.*, 1988 ; Messiga & Scambelluri, 1991).

L'unité de Erro-Tobbio est constituée de deux domaines structuraux principaux (Fig. V.1 et 2). Le premier domaine comporte des péridotites ayant préservé des structures mantelliques pré-alpines avec une recrystallisation partielle due à l'altération hydrothermale et au métamorphisme alpin. D'autre part, on distingue des serpentinites et des zones de cisaillement qui ont enregistré une recrystallisation alpine dynamique polyphasée. Ces serpentinites ont la particularité d'avoir non seulement enregistré les conditions du pic éclogitique (pression avoisinant les 20-25 kbars pour des températures de l'ordre de 600°C) et du trajet rétrograde, mais elles ont aussi préservé localement les structures associées au trajet prograde, c'est à dire les structures acquises lors de l'enfouissement de ces unités. Le diagramme pression – température – déformation établi par Hermann *et al.* (2000) précise

cinq grands domaines de conditions métamorphiques subis par les serpentinites au cours du cycle orogénique (Fig. V.3).

Le premier domaine (I) matérialise les conditions qui ont présidé à l'initiation de la subduction. Il est caractérisé structuralement par une foliation des serpentinites, soulignée par les antigorites, et a généré les structures progrades les plus précoces ayant été conservées dans la région. Les conditions estimées sont de l'ordre de  $9 \pm 3$  kbars pour des températures d'environ  $360 \pm 60^\circ\text{C}$ , soit des conditions caractéristiques du domaine des schistes bleus. A titre de comparaison, les conditions préservées par les serpentinites du domaine I sont moins sévères que les conditions enregistrées dans les serpentinites du Monviso. Le deuxième domaine (II) est caractérisée dans les serpentinites à antigorites par l'apparition de veines d'olivine + titanoclinohumite. Il s'agit toujours de structures liées à l'enfouissement de l'unité. Le domaine PT est plus restreint et correspond à des pressions de  $13 \pm 1$  kbars pour des températures avoisinant les  $450^\circ\text{C}$ , et entre dans le domaine des éclogites. Ces conditions sont proches de celles enregistrées dans le Passo Gallarino et le Viso Mozzo. Le domaine métamorphique III correspond à des conditions proches du pic métamorphique. Il est caractérisé par le développement de multiples veines d'olivine + titanoclinohumite dans une gamme pression température de  $19 \pm 3$  kbars pour  $520 \pm 30^\circ\text{C}$ . Ce domaine montre des conditions proches de celles du Lago Superiore dans le massif du Monviso, à ceci près que les conditions de température sont légèrement supérieures dans ce dernier ( $580 \pm 40^\circ\text{C}$ ). L'amorce du trajet rétrograde, caractérisée par l'acquisition de structures C/S au sein des serpentinites, correspond au domaine IV. Il est caractérisé par des conditions de pression proches de  $17 \pm 4$  kbars pour des températures légèrement supérieures à celles enregistrées dans le domaine III, c'est à dire d'environ  $560 \pm 50^\circ\text{C}$ . Le dernier stade, à la fin de l'exhumation, correspond à une phase de plissement tardif, qui se serait produite pour des conditions avoisinant les 7 kbars pour  $350 \pm 20^\circ\text{C}$ .

L'échantillonnage a été réalisé de telle sorte que nous puissions avoir des serpentinites ayant préservé ces différentes gammes de pression – température. Nous nous sommes donc largement inspirés par les affleurements décrits dans l'article de Hermann *et al.* (2000). En effet, nous avons déjà largement insisté sur la difficulté de préciser les conditions métamorphiques enregistrées par les serpentinites. Ce type d'échantillonnage permet d'avoir une série de serpentinites sur laquelle existent déjà des données thermobarométriques. Aux

variations des conditions métamorphiques, proches de celles observées dans la Monviso, se surimpose une déformation intense. La localisation des échantillons est présentée sur la carte de la figure V. 2. Pour commencer, nous allons détailler les observations réalisées sur le terrain qui permettent d'estimer les conditions métamorphiques enregistrées dans les échantillons.

### **V.3. Etude de terrain et analyse pétrologique des serpentinites de Erro-Tobbio**

#### **V.3.1 Les observations sur le terrain**

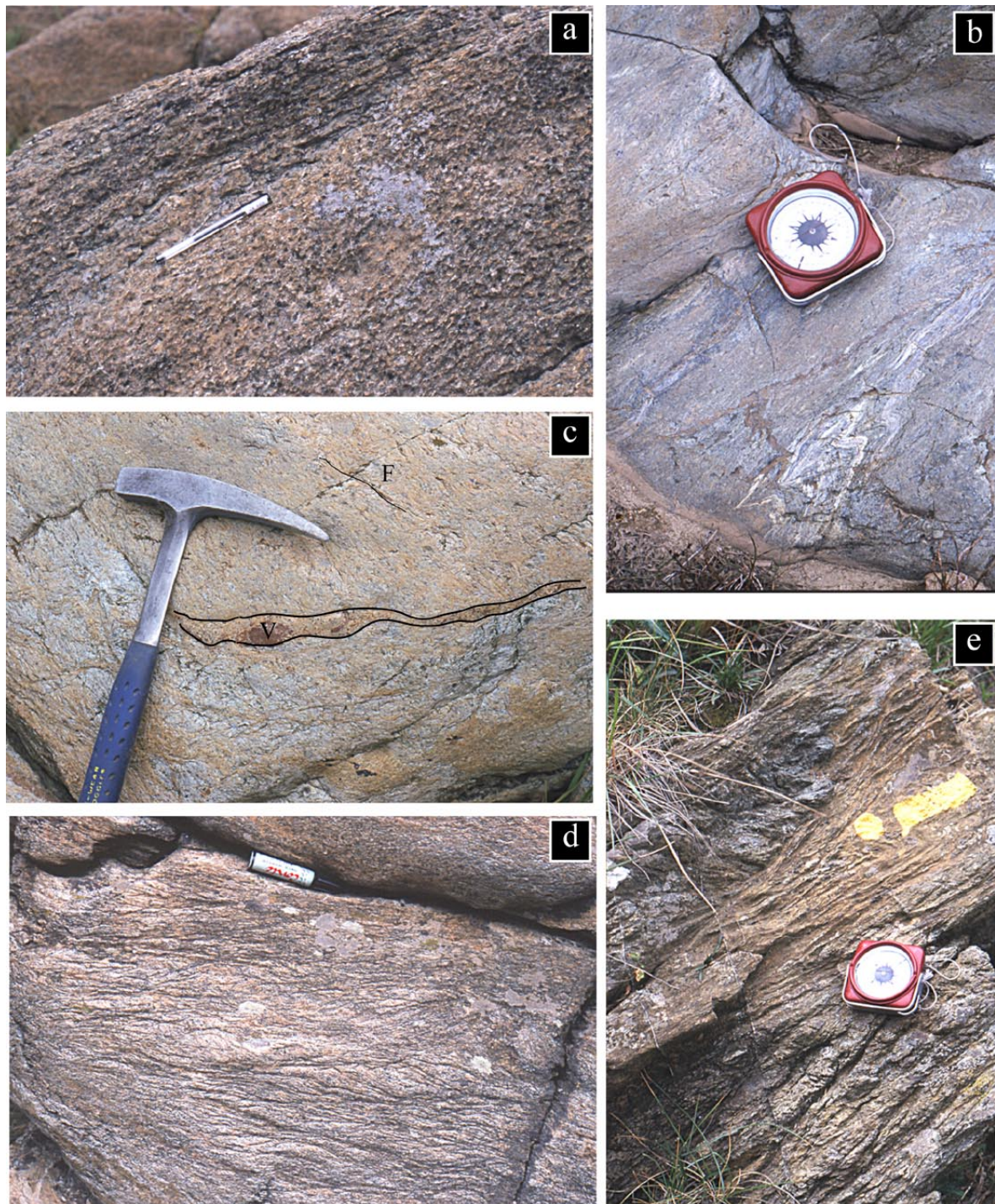
L'ensemble des échantillons présente des structures de déformation aisément identifiables à l'échelle de l'affleurement. Le long du lit de la rivière Gorzente, les roches sont particulièrement bien exposées, ce qui a permis de retrouver les serpentinites décrites par Hermann *et al.* (2000).

D'un point de vue général, les serpentinites présentant des structures dont la direction de cisaillement est haut vers le nord ouest correspondent aux unités ayant préservé les structures progrades. Les serpentinites sur lesquelles la direction de cisaillement observée est haut vers le sud-est ont préservé les structures rétrogrades. L'inversion du sens de cisaillement souligne la transition entre un mécanisme d'enfouissement et l'initiation de l'exhumation (Hermann *et al.*, 2000). Plus précisément, et sur la base d'une distinction plus fine des structures de déformation, les échantillons progrades et rétrogrades peuvent être répartis dans six groupes chacun caractérisé par des conditions métamorphiques propres (Tableau V.1).

Le premier groupe correspond à un ensemble constitué de péridotites partiellement serpentinisées (Fig. V.4.a). Les minéraux ferromagnésiens primaires sont visibles à l'œil nu. Plutôt bien préservées, les péridotites n'ont pas subi les différentes phases de déformation alpine et présentent une foliation vers le sud matérialisée sur la photographie par la position du crayon (Al 14 et Al 15).

Les échantillons présentant les structures alpines les plus précoces sont les serpentinites à antigorite telles qu'illustrées sur la figure I.4.b (domaine I : Al 24 et Al 27). Caractérisée par une déformation de direction haut vers le nord ouest, les bandes de

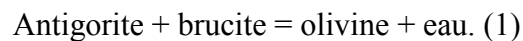




**Figure V.4.** **a)** serpentinite à antigorite ante-alpine présentant une foliation vers le sud (échantillon Al 14), **b)** mylonite d'antigorite précoce indiquant une direction de mouvement haut vers le NW (échantillon Al 27), **c)** veine en échelons à olivine et titanoclinochumite recoupant la foliation de la mylonite à antigorite échantillon Al 22), **d)** bandes de cisaillement précoce vers le NW (sens de la déformation liée à la subduction) (échantillon Al 19), **e)** structures C/S avec bandes de cisaillement haut vers le NW préservé dans des bandes de cisaillement haut vers le SE (sens lié à l'exhumation) (échantillon Al 16).

cisaillement ne sont pas soulignées par l'olivine. En considérant les estimations thermobarométriques proposées par Hermann *et al.* (2000), ces serpentinites ont enregistré et préservé des conditions métamorphiques de  $350 \pm 50^\circ\text{C}$  pour des pressions de l'ordre de 7 à 12 kbars. Sur le diagramme P, T, t présenté sur la figure IV.3, ces échantillons correspondent donc à la gamme pression – température notée I. Ces échantillons ont donc acquis leurs structures lors des premiers stades de l'enfouissement lors de l'initiation de la subduction du plancher océanique. Recoupant ces structures cisillées apparaissent localement des plis tardifs (Fig. V.4.b) vraisemblablement issus du dernier évènement tectonique enregistré au sein de l'unité (Hermann *et al.*, 2000).

Une deuxième étape dans le trajet prograde est matérialisée au sein des serpentinites par l'apparition de veine *en-échelon* où des cristaux d'olivine sont visibles à l'œil nu (domaine II) (Fig. V.4.c). L'épaisseur de ses veines peut atteindre localement plusieurs centimètres. Elles recoupent avec un angle d'environ  $40^\circ$  les structures précoces observées dans les mylonites à antigorite, comme observable sur la photographie. L'apparition d'olivine métamorphique souligne le passage de la réaction de déstabilisation partielle de l'antigorite (1) :



La libération d'eau résultant du passage de la réaction (1) est d'ailleurs responsable du développement des veines où cristallise l'olivine. D'après ces observations, les conditions métamorphiques estimées donnent des pressions de l'ordre de 15 – 20 kbars pour des températures d'environ  $400 - 450^\circ\text{C}$  (Hermann *et al.*, 2000). Les serpentinites présentant ce type de structure sont donc à rattacher au groupe noté II sur le diagramme P, T, t de la figure V.3 (Al 21, Al 22, Al 23 et Al 25).

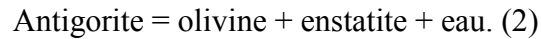
Des échantillons ont enregistré les conditions métamorphiques les plus sévères, proches du pic éclogitique (domaine III ; Al 19, Al 20). Ces échantillons sont caractérisés par la surimposition de nouvelles bandes de cisaillement sur les structures observées dans les échantillons de plus bas degré métamorphique (Fig. V.4.d). Ces nouvelles bandes de cisaillement présentent toujours une direction haut vers le nord ouest, signifiant qu'elles appartiennent toujours à la série de serpentinites ayant préservé les structures progrades. Dans ces échantillons, les veines à olivines sont totalement démembrées et il y a apparition régulière de nouvelles veines à olivine qui ont été à leur tour remaniées par la déformation.

Echantillon	Type de roche	Structure	Paragénèse	
Al 14	péridotite partiellement serpentinisée	foliation vers sud	Ol + En + Di + Atg + $\pm$ Ctl $\pm$ Chl	IV
Al 15	serpentinite	foliation vers le sud	Atg + Di $\pm$ Ol	
Al 16	serpentinite	structure C/S haut vers SE	Atg + Ol + Di $\pm$ Ti-cl	
Al 17	serpentinite	nd	Atg + Di $\pm$ Ti-cl	
Al 19	serpentinite	veines à olivine multiples BC haut vers le NW	Atg + Ol + Di + Ti-cl	III
Al 20	serpentinite	veines à olivine multiples BC haut vers le NW	Atg + Ol + Di + Ti-cl	III
Al 21	serpentinite	veine en échelon à olivine BC haut vers le NW	Atg + Ol + Ti-cl + Di	II
Al 22	veine	nd	Ol + Ti-cl $\pm$ Di $\pm$ Atg	II
Al 23	veine	nd	Ol + Ti-cl $\pm$ Di $\pm$ Atg	II
Al 24	serpentinite	BC haut vers le NW	Atg + Di	I
Al 25	veine	nd	Atg + Ol + Di + Ti-cl	II
Al 26	serpentinite	nd	Atg + Ol + Di + Ti-cl	
Al 27	serpentinite	BC haut vers le NW	Atg + Di $\pm$ Ol	I (IV)
Al 28	serpentinite	veine à olivine BC haut vers le NW	Atg + Di + Chl + Ol (v) + Ti-cl (v) $\pm$ Di (v)	II (IV)

**Tableau V.1.** Tableau récapitulatif des principales caractéristiques structurales et minéralogiques des serpentinites de l'unité ultra basique de Erro-Tobbio (BC : bande de cisaillement, Atg : antigorite, Ol : olivine, Di : diopside, Ti-cl : titano-clinohumite, Chl : chlorite, Ctl : chrysotile, En : enstatite, v : veine)



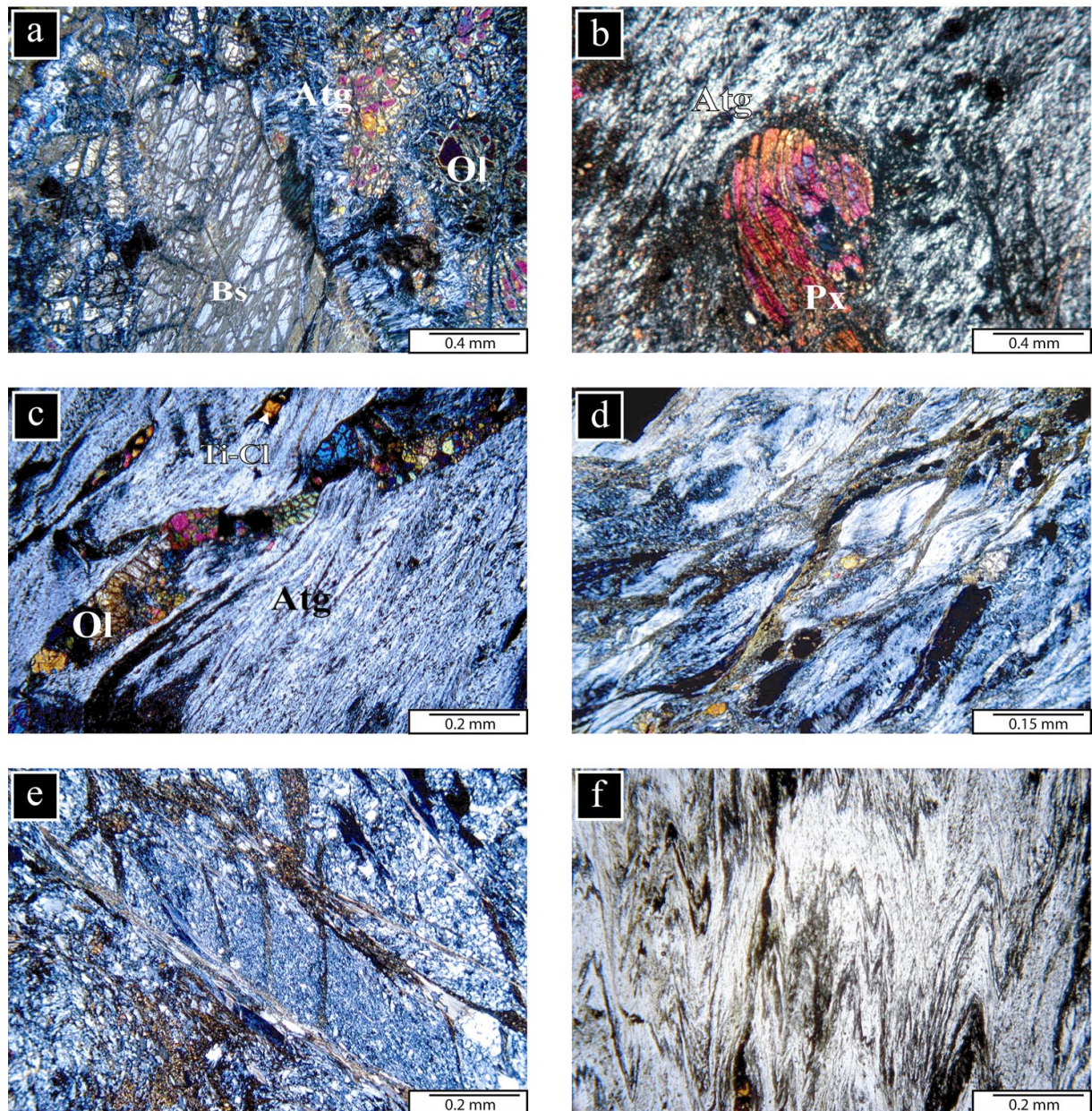
L'apparition de ces nouvelles veines est en accord avec les conditions pression température présentées pour le pic éclogitique, soit environ 600°C pour des pressions atteignant les 20 – 25 kbars, car elles traduisent le passage de la réaction de déstabilisation de l'antigorite (2):



Cette réaction n'est recoupée que localement, ce qui explique certainement la présence continue d'antigorite. Ces serpentinites sont donc à relier au groupe III montré sur la figure V.3.

L'étape suivante dans le trajet métamorphique correspond à l'initiation de l'exhumation de l'unité qui se trouve aujourd'hui à l'affleurement (domaine IV). Ce nouvel épisode est clairement enregistré dans les serpentinites de Erro-Tobbio (Al 16). La serpentinite Al 17, échantillonnée à proximité, n'est caractéristique d'aucun domaine en particulier. En effet, elle est issue d'un boudin préservé ne montrant pas de structures de cisaillement. En effet, alors que les structures observées jusqu'alors montraient des directions haut vers le nord ouest, les serpentinites prélevées au nord de la coupe présentent des structures en cisaillement avec une direction de déformation haut vers le sud est (cf. Fig. V.2). Cet inversion du sens de cisaillement est interprétée par Hermann *et al.* (2000) comme un changement relatif de la position de l'unité par rapport à la lithosphère océanique, c'est à dire à une entrée dans le processus d'exhumation de cette unité. Ces nouvelles structures correspondent à l'apparition de structures C/S, avec une direction de déformation haut vers le sud est au sein desquelles sont préservées les structures précoces caractérisées par des directions de cisaillement haut vers le nord ouest (Fig. V.4.e). La préservation des structures précoces attribuées à l'enfouissement montre d'ailleurs clairement la chronologie relative des événements. Ces structures C/S se sont formées après le passage du pic éclogitique ; les conditions métamorphiques estimées pour cet épisode s'étendent sur une gamme de température et de pression décroissant de 21 à 13 kbars pour des températures de 600 à 500°C.

Les dernières structures observées dans le domaine et attribuées aux épisodes alpins correspond à une phase de plissement à vergence nord ouest (Hermann *et al.*, 2000). Cette phase est tardive et affecte localement les différentes unités. On observe par exemple ce type de plissement dans les serpentinites à antigorite du domaine I (Fig. V.4.b). Cet événement se



**Figure V.5.** Microphotographies de sections caractéristiques de serpentinites provenant de l'unité ultra-basique de Erro-Tobbio. a) Péridotite partiellement serpentinisée présentant une recrystallisation statique alpine d'antigorite (Atg = antigorite, Bs = bastite, Ol = olivine) (serpentinite Al 14), b) Serpentinite à antigorite cisaillée avant l'apparition des veines d'olivine. Des clinopyroxènes primaires très déformés sont encore visibles, c) veine à olivine en échelon recoupant les bandes de cisaillement précoces (serpentinite Al 28), d) bandes de cisaillement de direction générale haut vers le nord ouest (échantillon Al 19), e) Les bandes de cisaillement de direction haut vers le NW sont préservées au cœur des structures C/S de direction haut vers le SE (serpentinite Al 16), f) microplis ayant affecté tardivement les mylonites à antigorite (serpentinite Al28)

produit sous des conditions proches de celles du faciès des schistes verts (unité V sur la figure V.3).

Cette campagne de terrain a donc permis d'échantillonner une série de serpentinites dont les conditions métamorphiques sont connues précisément et couvre une large gamme des conditions liées à la subduction. Outre les variations du degré métamorphique, les serpentinites de cette unité ont enregistré une déformation intense sous les conditions PT proches de celles enregistrées dans le massif du Monviso et à Cuba. Des comparaisons pourront donc être établies entre les serpentinites de ces différents sites.

### V.3.2. Etude pétrologique des serpentinites

A l'exception de la péridotite partiellement serpentinisée échantillonnée dans la partie la plus septentrionale de la coupe, les péridotites présentent des taux de serpentinisation avoisinants les 100%. Seuls quelques rares pyroxènes ont résisté. Par contre, comme nous le verrons dans cette section, des réactions métamorphiques peuvent être observées dans certains échantillons. D'un point de vue général, les caractères mis en évidence sur le terrain, à l'échelle de l'affleurement, sont aussi observables à l'échelle de la lame mince.

Les échantillons Al 14 et Al 15 présentent la texture caractéristique des péridotites serpentinisées en contexte océanique lors des circulations hydrothermales. En effet, la serpentinisation progressant de façon centripète peut épargner des reliques de minéraux primaires au cœur des textures pseudomorphiques (Fig. V. 5.a). La microphotographie présente une section caractéristique de la serpentinite Al 14, moins serpentinisée que Al 15. Un pyroxène, au centre de la photographie est déjà entièrement serpentinisé, et se présente sous la forme texturale nommée bastite. Cependant, la serpentinisation n'est pas très avancée puisqu'il reste dans l'échantillon des reliques de tous les minéraux primaires présents dans la péridotite originelle. Ainsi, en dehors des olivines, très représentées, les deux types de pyroxènes (enstatite et diopside) ont pu être mis en évidence. De même, les spinelles chromifères sont aussi partiellement préservés. Ils sont reconnaissables à leur couleur rouge. Localement, ces spinelles sont entourés d'une couronne réactionnelle constituée de chlorite (type clinochlore). Il existe néanmoins un caractère qui distingue cette péridotite des péridotites océaniques n'ayant subi que l'altération hydrothermale. En effet, se surimpose à cette texture pseudomorphique des recristallisations d'antigorite, visible sur la

microphotographie de la figure V.5.a. Ces domaines recristallisés présentent la texture interpénétrative fréquemment adoptée par cette variété structurale. Hermann *et al.* (2000) ont interprété ces antigorites comme le résultat de recristallisations statiques s'étant produit lors des phénomènes alpins.

Les serpentinites qui présentent les structures les plus précoces liées à l'enfouissement ont été échantillonnées dans la partie sud de la coupe (cf. Fig. V. 2). Au sein de la serpentinite Al 27, les antigorites montrent une direction préférentielle d'allongement qui matérialise la direction de la schistosité. Toutes les structures primaires de la roche (péridotite) sont totalement oblitérées par la déformation. On peut parler de texture non pseudomorphique, même s'il ne s'agit pas de la texture interpénétrative habituelle. La minéralogie dans cet échantillon est assez simple, puisqu'elle se résume à des antigorites essentiellement. De rares reliques de minéraux primaires subsistent. En effet, comme montré sur la microphotographie de la figure V.5.b, des clinopyroxènes reliques intensément déformés sont conservés dans la matrice d'antigorite. Cette préservation du diopside est fréquemment décrite dans les serpentinites (Trommsdorff & Connolly, 1990 ; Mellini *et al.*, 1987 ; Trommsdorff *et al.*, 1998). Des clinopyroxènes ont aussi été mis en évidence dans l'unité du Monviso (cf. chapitre IV).

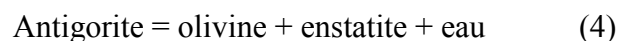
Les serpentinites appartenant au groupe II présentent des structures similaires à celles des serpentinites du groupe I, avec une foliation soulignée par des antigorites. Cela étant, elles se distinguent par la présence de veines à olivine qui recoupent les textures ductiles préexistantes. Les observations de terrain ont montré que ces veines peuvent atteindre des épaisseurs excédant largement le centimètre. Ces veines sont aussi observables à l'échelle du microscope (Fig. V.5.c) et sont constituées par une association d'olivine et de titanoclinohumite. Cet assemblage, qui est aussi observé dans les ophiolites de Malenco, a été attribué au métamorphisme régional (Trommsdorff & Evans, 1980). Par extrapolation, et d'après les observations des assemblages éclogitiques dans les métagabbros et les péridotites associées, cet assemblage matérialise les conditions métamorphiques du groupe II (cf. Fig. V.3). (Cimmino *et al.*, 1979 ; Hermann *et al.*, 2000). Quelques diopsides ont aussi cristallisé au sein de ces veines, mais ils sont largement minoritaires par rapport aux deux autres composants. On trouve aussi ces diopsides néoformés au sein de la matrice. D'après les travaux de Evans *et al.* (1976), l'apparition de diopside accompagnerait la cristallisation d'antigorite à basse température ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ) selon la réaction (3) :





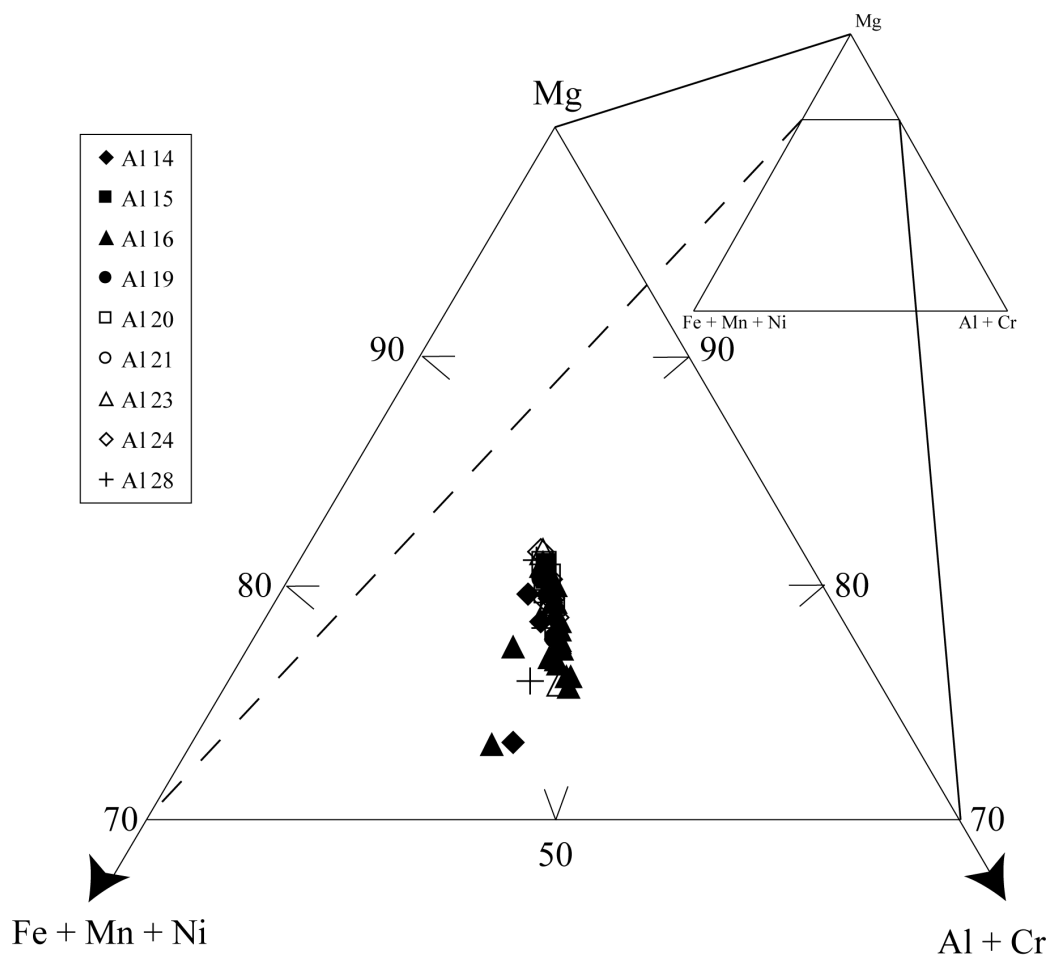
Les antigorites observables dans ces échantillons présentent des structures semblables à celles décrites dans les échantillons du groupe I. De fait, l'étude pétrologique ne permet pas de discriminer sous quelles conditions ont cristallisé les antigorites. Ainsi, nous définirons un groupe métamorphique I/II regroupant les conditions de ces deux domaines.

Les serpentinites ayant enregistré des conditions proches du pic métamorphique (éclogite) se distinguent aisément des autres grâce aux structures qu'elles ont préservées. En effet, au cours de cette dernière phase d'enfouissement, de nouvelles bandes de cisaillement apparaissent et remanient les structures préexistantes. Les veines à olivine + titano-clinohumite formées antérieurement sont démembrées. La déshydratation partielle de l'antigorite persistant au sein de ces roches, de nouvelles veines apparaissent et sont à leur tour démembrées. Il en résulte les nouvelles structures caractérisées par des bandes de cisaillement, observables sur la microphotographie (Fig. V.5.d). Ces bandes de cisaillement sont soulignées par des concentrations de cristaux d'olivine de petite taille et des cristaux d'oxydes principalement. Comme dans les échantillons de plus bas degré, quelques reliques de diopsides primaires très déformés persistent tandis que de petits grains de diopsides néoformés apparaissent dans les zones à olivine et la titano-clinohumite. Par contre, aucune enstatite n'a été mise en évidence. Or, si l'on considère les conditions métamorphiques subies par ces échantillons, la réaction (4) de déstabilisation de l'antigorite aurait dû être recoupée:

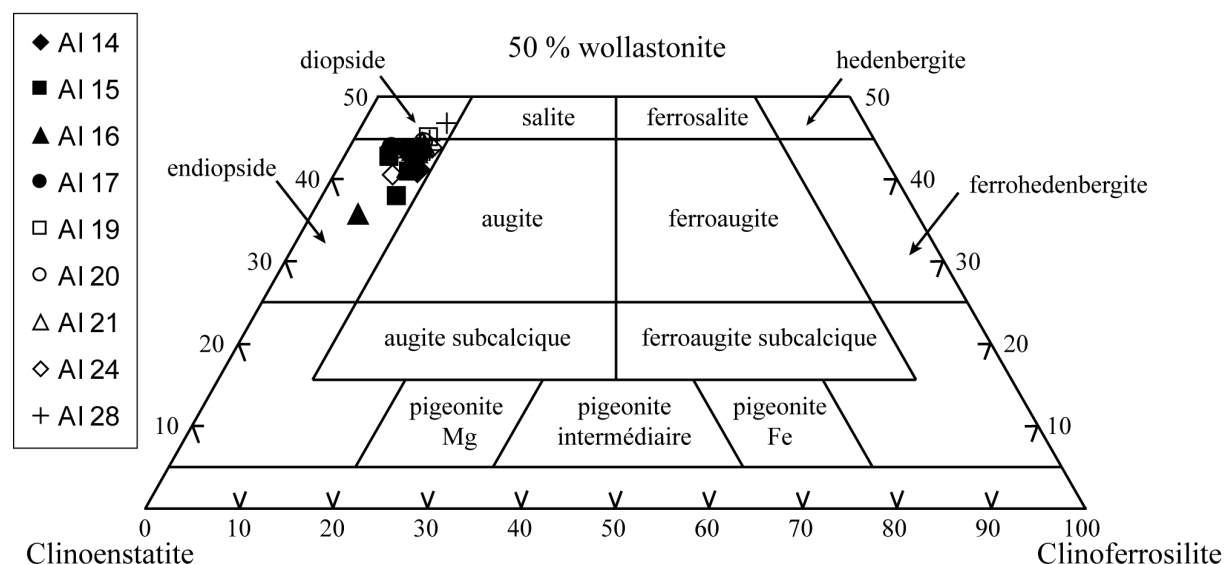


Cependant, la figure V.3 souligne que les estimations des conditions métamorphiques concernent une vaste gamme de P et T, les conditions les moins sévères ne recoupant pas cette réaction. Il est donc possible que les échantillons n'aient pas subi les conditions du pic éclogitique ou encore que ce pic soit surestimé et ne recoupe pas la réaction. Quelques rares spinelles chromifères sont aussi préservés localement mais la majorité des oxydes présents dans l'échantillon sont des magnétites. Comme nous l'avons déjà vu dans les serpentinites orogéniques, les antigorites soulignent la schistosité par une orientation préférentielle et une fabrique cristallographique marquée.





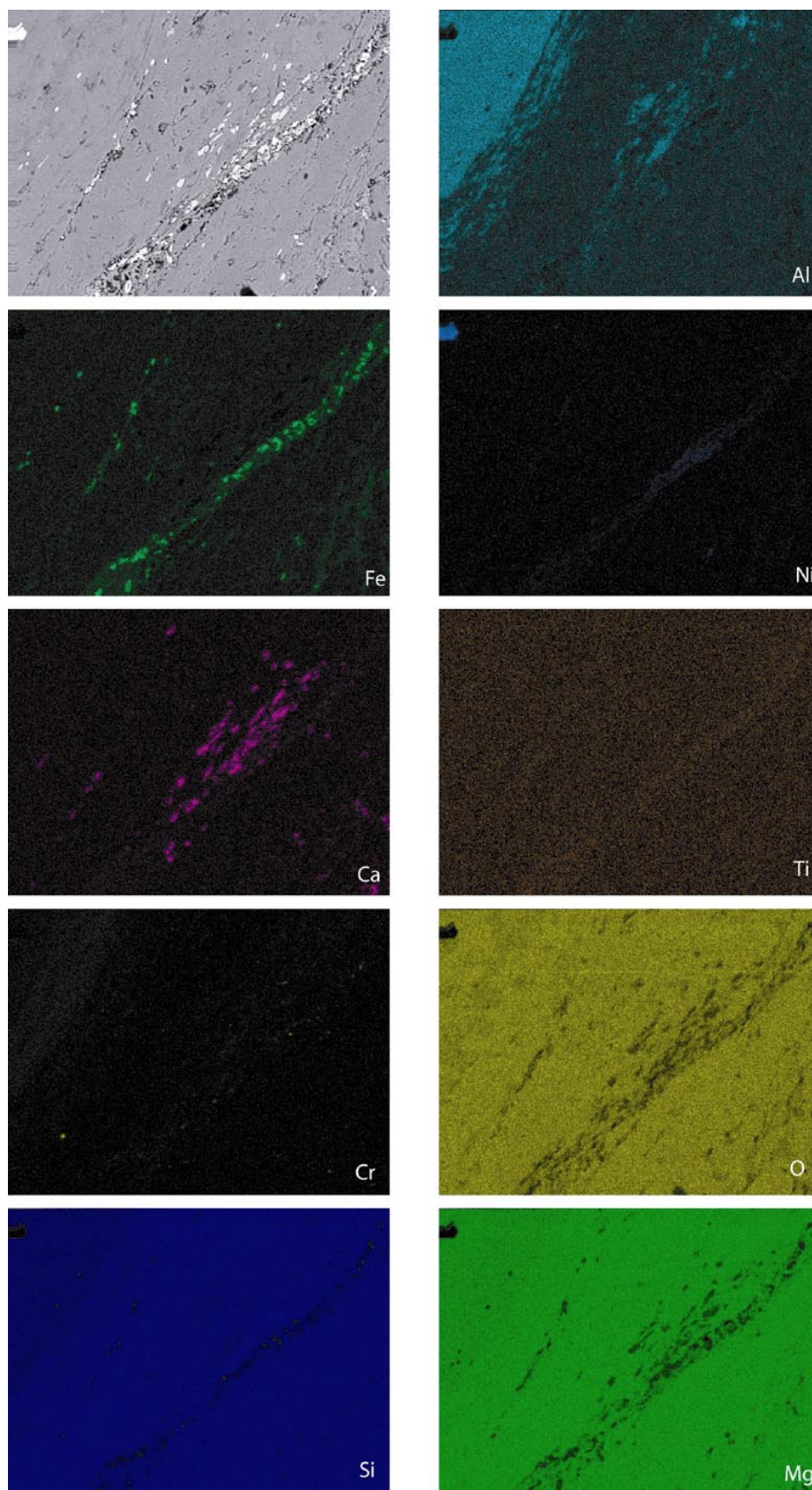
**Figure V.6.** Analyses chimiques représentatives des serpentines dans les échantillons de l'unité ultrabasique de Erro Tobbio (microsonde CAMECA SX 100, 12 nA).



**Figure V.7.** Analyses chimiques des clinopyroxènes observés dans les échantillons de l'unité ultrabasique de Erro Tobbio

Les serpentinites à structures C/S avec une direction de mouvement caractérisée comme haut vers le nord est ont enregistré l'initiation de l'exhumation, et donc une partie de l'évolution rétrograde. Les observations de terrain ont révélé une très bonne préservation des bandes de cisaillement de direction haut vers le NW précoce au cœur des structures C/S. L'étude pétrologique confirme cette observation. En effet, comme on peut le voir sur la microphotographie V.5.e, ces anciennes bandes de cisaillement, dont la direction de mouvement est inversée par rapport aux structures SE sont nettement visibles. Au sein de ces échantillons, la minéralogie est toujours sensiblement identique. En effet, elle est toujours largement dominée par la présence d'antigorites qui marquent encore une fois par l'allongement des cristaux et la fabrique cristallographique les structures déformées. On retrouve aussi des reliques de diopside très déformées et englobées dans la matrice serpentineuse. Les olivines soulignent toujours les bandes de cisaillement. Il en va de même pour les cristaux de clinohumite.

Du point de vue chimique, les antigorites qui constituent les serpentinites de l'unité ultrabasique de Erro Tobbio présentent des taux de substitution en aluminium et fer similaires à ceux qui ont été mis en évidence dans les serpentinites du Monviso (Fig. V.6). Ces antigorites présentent donc en moyenne entre 3 et 4 pds% de FeO et 2 à 3 pds% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette fois ci encore, aucune variation chimique n'a pu être mise en évidence entre les antigorites qui constituent les serpentinites de haut degré métamorphique et les antigorites ayant enregistré des conditions de pression et de température les moins élevées. Les pyroxènes mis en évidence lors de l'étude pétrographique sont effectivement des clinopyroxènes calciques, de type endiopside (Fig. V.7). Nous n'avons pas observé de différence chimique significative entre les clinopyroxènes altérés dans les mylonites et les clinopyroxènes frais. De même, les clinopyroxènes analysés dans la péridotite partiellement serpentinisé présentent une composition chimique similaire. Toutefois, cette péridotite contient aussi quelques orthopyroxènes de type enstatite (Tableau V.2). Ces pyroxènes ne sont pas secondaires mais hérités du protolite : ils n'autorisent aucune hypothèse sur les conditions métamorphiques. Les olivines sont toutes du type Fo<sub>90</sub>. Alors que ces proportions sont attendues dans les olivines de la péridotite partiellement hydratée, elles sont plus surprenantes dans les serpentinites car ces olivines métamorphiques ont cristallisé à la faveur de la déstabilisation partielle des antigorites. Il était donc attendu des olivines proches du pôle forstérite.



**Figure V.8.** Cartographie d'éléments chimiques réalisés sur l'échantillon Al 19. Les éléments étudiés sont Al, Fe, Ni, Ca, Ti, Cr, O, Si et Mg.

échantillon minéral	Al 14 enstatite	Al 14 olivine	Al 16 olivine	Al 20 olivine	Al 28 olivine	Al 28 Ti-clinohumite
Na <sub>2</sub> O	0.011	0.022	0.007		0.016	0.000
MgO	30.560	47.689	47.160	48.603	45.411	42.304
CaO	1.163	0.000	0.011	0.015	0.003	0.020
TiO <sub>2</sub>	0.133	0.000	0.000	0.000	0.002	5.081
FeO <sub>t</sub>	6.685	10.064	10.791	11.403	13.675	13.889
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.099	0.384	0.000	0.013	0.000	0.023
NiO	0.780	0.000	0.196	0.313	0.187	0.135
SiO <sub>2</sub>	54.451	41.252	40.957	39.662	40.403	36.034
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.559	0.006	0.011	0.017	0.000	0.000
total	99.613	99.635	99.422	100.009	100.154	97.890

**Tableau V.2.** Analyses chimiques représentatives de pyroxène, olivine et titano-clinohumite des serpentinites de Erro-Tobbio (microsonde électronique CAMECA SX 100, 12 nA)

Les antigorites de l'unité de Erro Tobbio contiennent quelques pds% de fer, mais pas en quantité suffisante pour expliquer cet enrichissement en fer des olivines. Pour équilibrer la réaction (5), il a fallu faire intervenir de la magnétite :



Ce fer provient vraisemblablement de la déstabilisation des magnétites qui se sont développées lors de l'épisode de serpentinisation des olivines primaires. Scambelluri *et al.* (1991) ont aussi analysé ces olivines métamorphiques riches en fer. Donc, même si ces olivines présentent des compositions proches de celles des olivines mantelliques, il paraît difficile de remettre en cause leur apparition à la faveur de l'épisode métamorphique, ces dernières ayant cristallisé dans des veines recoupant les structures des mylonites.

La déformation se manifeste donc à l'échelle de la lame mince par des textures ductiles, mais aussi par l'apparition de veines fragiles liées à la déshydratation partielle des antigorites. Une analyse des concentrations des éléments chimiques a permis de mettre en évidence un caractère habituellement observés lors des processus de dissolution recristallisation. En effet, l'étude en microscopie optique a montré que les bandes de cisaillement sont soulignées par des remplissages de teintes sombres. Or, la dissolution – recristallisation est caractérisée par la concentration, dans les bandes de cisaillement, de

minéraux enrichis en éléments immobiles, tels que le fer ou l'aluminium. Des cartographies des éléments chimiques, réalisées avec le Microscope Electronique à Balayage (MEB ; Clermont Ferrand), ont permis de caractériser les éléments qui se concentrent dans ces bandes de cisaillement. L'échantillon Al 19 a été retenu pour cette étude, car il a enregistré des conditions inférieures à celle de la réaction de déshydratation partielle de l'antigorite. La micrographie en électrons rétrodiffusés souligne clairement une différence de composition entre le cœur des zones de cisaillement et les bandes de cisaillement (Fig. V.8). Le fer et l'aluminium se concentrent préférentiellement dans les bandes de cisaillement. Cependant, la ségrégation de l'aluminium n'est pas aussi marquée que celle du fer. Qui plus est, dans la partie supérieure gauche de la carte, une forte teneur en aluminium hors des bandes de cisaillement, est observée. Cette concentration est vraisemblablement liée à la présence de chlorite associée aux antigorites. Les analyses des teneurs en nickel et en titane donnent des résultats faiblement mais significativement contrastés. Ces éléments se concentrent eux aussi dans les bandes de cisaillement, et soulignent aussi une ségrégation des éléments selon leurs affinités.

Par contre, on note aussi la présence de fortes concentrations de calcium, non seulement dans les bandes de cisaillement, mais aussi vers le cœur de la zone de cisaillement. Il n'y a donc pas de réelle cohérence dans le comportement de cette espèce chimique. Sa répartition résulte simplement de la cristallisation de diopsides, sans contrainte particulière. A l'opposé, les éléments mobiles, comme le silicium ou le magnésium, sont appauvris dans ces bandes de cisaillement.

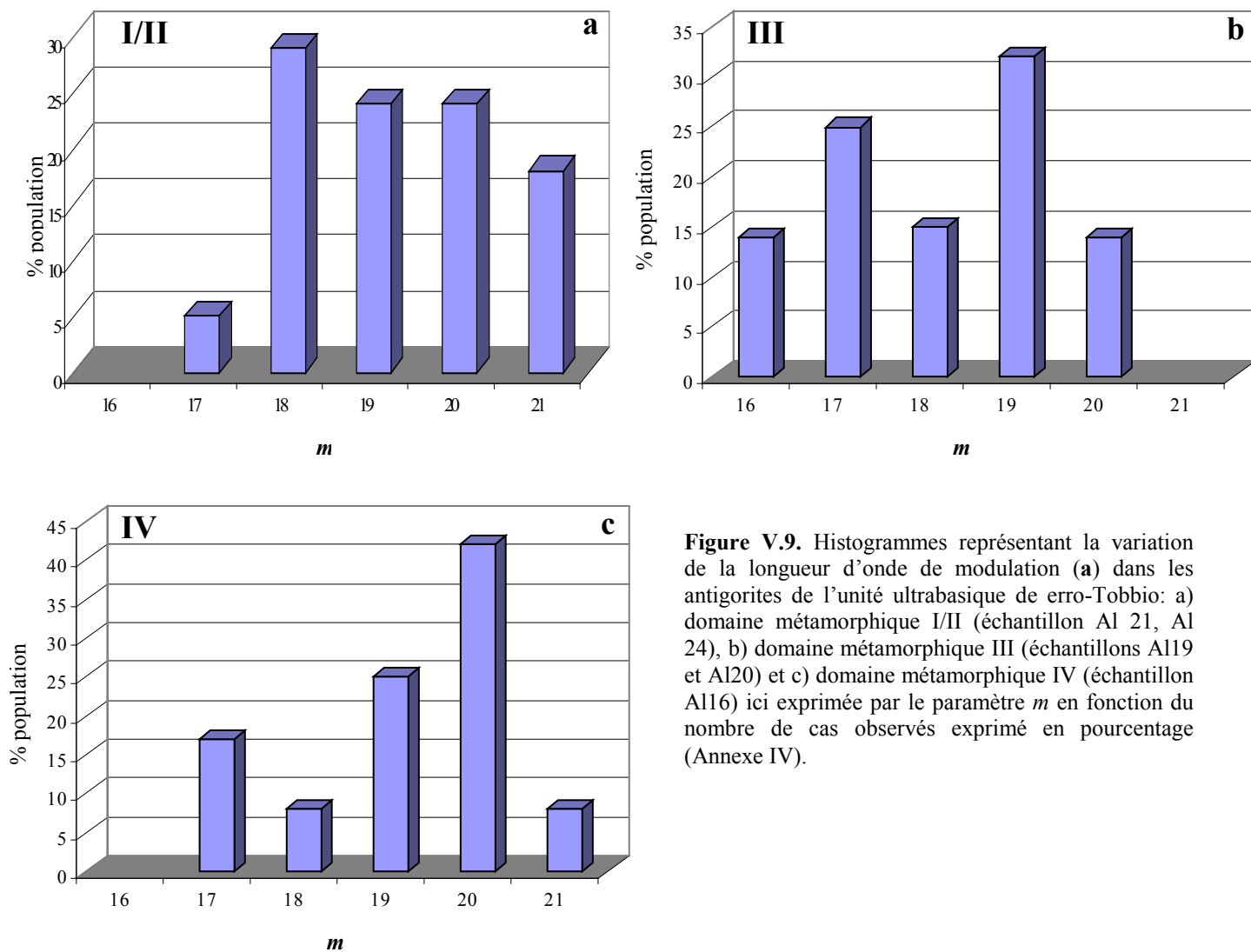
Cette étude ne met pas en évidence de preuve convaincante suggérant que les éléments immobiles concentrés dans les bandes de cisaillement résultent de la dissolution des antigorites. En outre, le calcium, qui n'est pas intégrable dans la structure des serpentines, montre clairement une contribution autre que les serpentines. Il est possible que ce calcium dérive de la dissolution des diopsides reliques de la matrice. En effet, les phyllosilicates sont connus pour favoriser le processus de dissolution – recristallisation (Hippert, 1994 ; Renard *et al.*, 1997 ; Gratier *et al.*, 1999 ; Bos & Spiers, 2000). L'antigorite pourrait donc favoriser la dissolution des diopsides. Notons néanmoins que ces minéraux ne sont pas majoritaires dans la serpentinites Al19. L'étude en MET devrait permettre de préciser les modalités de déformation des antigorites.

#### V.4. Les microstructures des antigorites cisailées

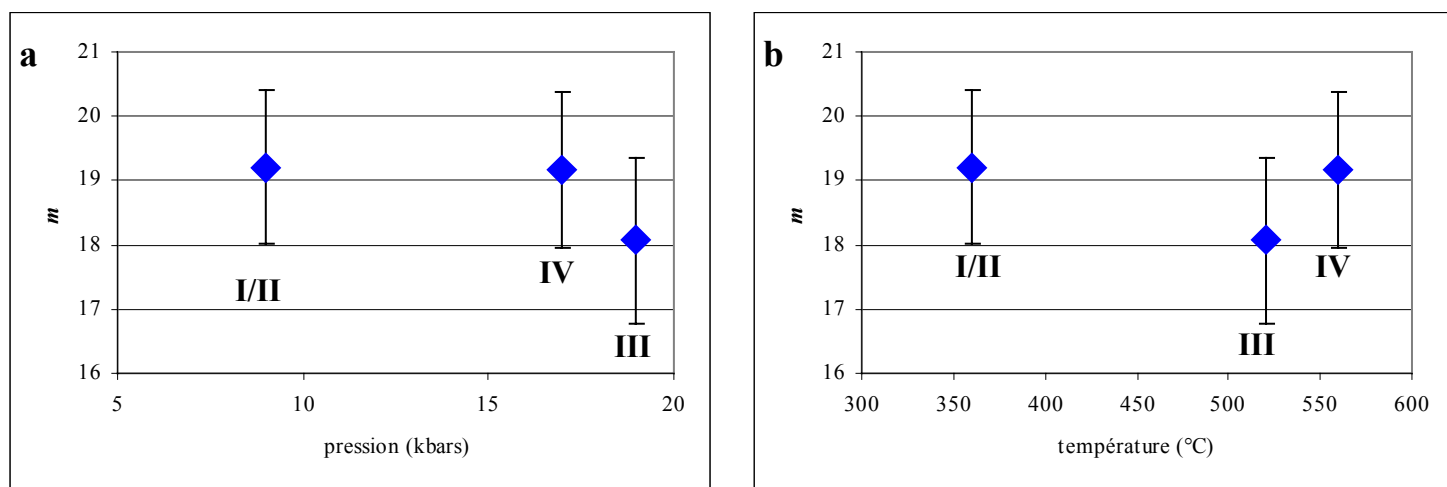
L'étude pétrologique a confirmé, si besoin était, le fait que les serpentinites de Erro Tobbio ont enregistré et préservé, outre les variations de pression et de température, des épisodes de déformation, que ce soit lors de l'enfouissement de l'unité (déformation prograde) ou pendant l'exhumation de l'unité (déformation rétrograde). Les structures observées en microscopie optique (bandes de cisaillement, structures C/S, veines) soulignent la mixité du régime de déformation, à la fois ductile et fragile. Dans un premier temps, les microstructures seront corrélées aux conditions PT. Par contre, il est important de rappeler que la serpentinite Al 16 a préservé des structures acquises lors du trajet rétromorphique. Or, les mécanismes progrades, contemporains d'une augmentation des conditions de P et T sont différents des mécanismes rétrogrades qui impliquent une relaxation des structures. Comme pour les serpentinites du Monviso, nous allons ici étudier les variations des longueurs d'onde de modulation, ainsi que les proportions des différents types de défauts au sein des microstructures des antigorites de l'unité de Erro Tobbio. Ensuite, nous tenterons de définir les microstructures induites par la déformation et ainsi d'en préciser les modalités.

##### V.4.1. Variations de la longueur d'onde de modulation

Les antigorites de l'unité de Erro-Tobbio, tout comme celles du Monviso, ne présentent pas de désordre polysomatique intracristallin. Ayant subi des conditions métamorphiques minimales entrant dans le domaine des schistes bleus, on rejoint ainsi les remarques faites sur les antigorites du Monviso qui proposent que les variations polysomatiques intracristallines correspondent à une marque de la basse pression. Des variations de longueur d'onde d'un cristal à l'autre ont été mise en évidence dans tous les échantillons de Erro-Tobbio (Fig. V.9). En cela, ces données sont aussi en accord avec toutes les études menées sur le polysomatisme de l'antigorite, que ce soit dans les échantillons de basse pression (Mellini *et al.*, 1987), dans les échantillons de haut degré (serpentinites du Monviso et Cuba) ou sur des antigorites présentant des compositions chimiques variables en terme de concentration en aluminium (Bromiley & Pawley, 2003). Par contre, la dispersion des valeurs de  $m$  présentée dans les histogrammes est beaucoup plus importante dans les échantillons de Erro Tobbio qu'elle ne l'était dans les serpentinites du Monviso. En effet, les valeurs les plus fréquemment rencontrées dans les échantillons de Erro-Tobbio, tous



**Figure V.9.** Histogrammes représentant la variation de la longueur d'onde de modulation (a) dans les antigorites de l'unité ultrabasique de erro-Tobbio: a) domaine métamorphique I/II (échantillons Al 21, Al 24), b) domaine métamorphique III (échantillons Al19 et Al20) et c) domaine métamorphique IV (échantillon Al16) ici exprimée par le paramètre  $m$  en fonction du nombre de cas observés exprimé en pourcentage (Annexe IV).



**Figure V.10.** représentation graphique des moyennes pondérées et des écarts type de la valeur de  $m$  calculés pour les trois séries d'échantillons répartis a) en fonction de la pression, bien fonction de la température. Les barres verticales affectées à chaque point représentent les écarts type (Annexe IV).

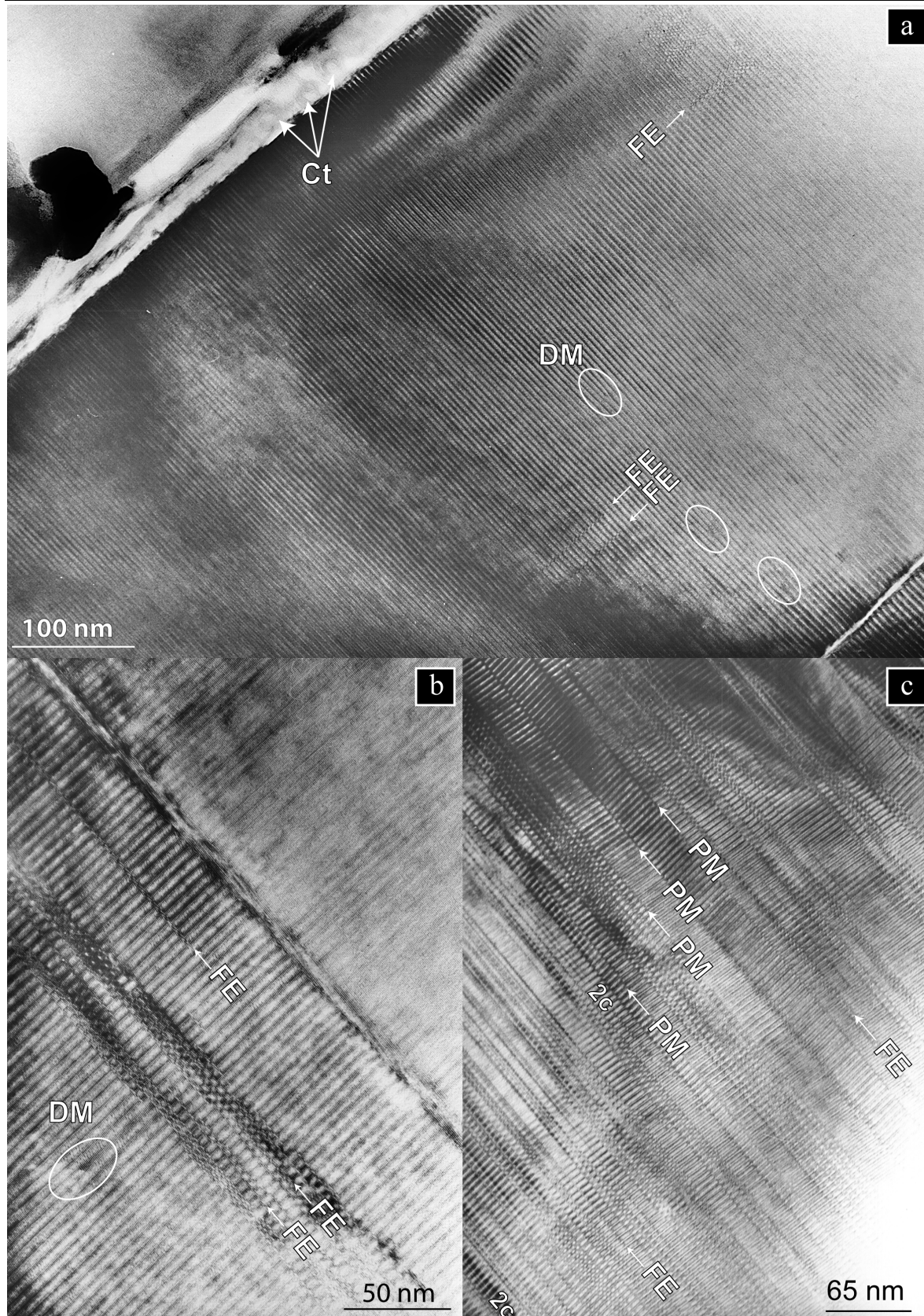
domaines métamorphiques confondus, n'excèdent pas les 40% de représentativité (Fig. V.9.c). Les écarts type à la moyenne pondérée (Fig. V.10) en sont d'ailleurs le reflet puisqu'ils sont beaucoup plus importants dans les serpentinites de Erro Tobbio (1.19 pour le domaine I/II, 1.30 pour le domaine III et 1.21 pour le domaine IV) que ceux calculés pour les échantillons du Monviso (valeur moyenne de l'ordre de 0.7). On notera l'apparition d'une légère tendance montrant une diminution de la longueur d'onde de modulation avec la pression. Néanmoins, ces valeurs moyennes de  $m$  restent toutes dans le même écart type. Cela dit, les dimensions de la longueur d'onde de modulation restent dans la même gamme que celles mises en évidence dans les cristaux d'antigorites du Lago Superiore, avec  $m$  compris entre 17 et 21 et une valeur moyenne pondérée allant de 19.2 dans le domaine I/II à 18.1 dans le domaine III. Les conditions métamorphiques (HP-BT) et les compositions chimiques des antigorites (~ 10pds% de substitution) étant proches, cette similitude n'est pas surprenante, même si elle n'était pas espérée. Par contre, de façon plus détaillée, on remarque par exemple que les conditions métamorphiques établies pour le domaine I/II (7 – 12 kbars pour  $350 \pm 50$ ) sont moins sévères que celles enregistrées dans les serpentinites du Passo Gallarino, dans le Monviso ( $12 \pm 2$  kbars pour  $450 \pm 40^\circ\text{C}$ ), alors que la longueur d'onde de modulation ( $m$  pondéré 19.2 pour le domaine I/II) est plus grande ( $m$  pondéré dans le Passo Gallarino = 17.98).

### V.4.2. Microstructures et polytypisme dans les antigorites de l'unité de Erro-Tobbio

D'un point de vue général, les antigorites de Erro Tobbio présentent des microstructures variées, allant de l'antigorite parfaitement ordonnée (Fig. V.11.a) à l'antigorite présentant un taux important de défauts microstructuraux (Fig. V.11.c).

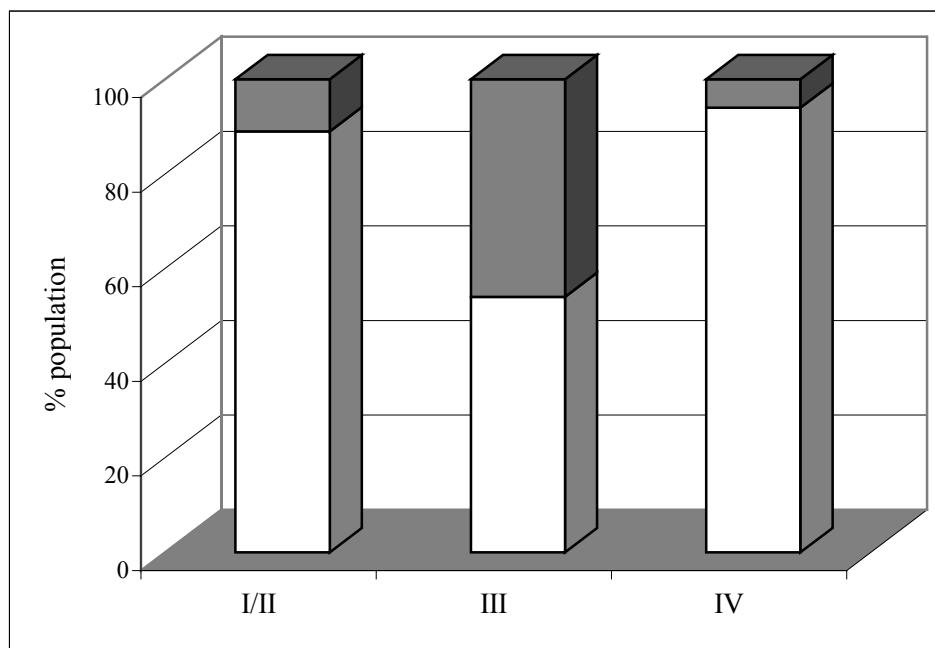
Les variations polytypiques dans les antigorites de l'unité ultrabasique de Erro Tobbio se manifestent de la même façon que dans les antigorites du Monviso. Les domaines à 2 couches apparaissent ponctuellement et affectent des portions plus ou moins étendues des cristaux d'antigorite majoritairement à 1 couche (Fig. V.12 et 13). La proportion de cristaux présentant des domaines à 2 couches est maximale (46%) dans les antigorites du domaine métamorphique III, c'est à dire le domaine métamorphique où les conditions sont les plus élevées, proches du pic éclogitique (Fig. V.14). En ne considérant que les structures progrades, on assiste donc à une augmentation de polytypes à 2 couches avec le gradient métamorphique.





**Figure V.11.** Micrographie électronique de microcristaux d'antigorites vus selon [010] provenant du domaine métamorphique I/II (échantillon Al 21). a) antigorite parfaitement ordonnée présentant de rares fautes d'empilement ou dislocation de modulation. Le polytype est de type 1 couche. On voit toutefois quelques tubes de chrysotile apparaître en bordure du cristal, b) antigorite présentant un taux de fautes d'empilement plus important. Une des fautes d'empilement n'affecte qu'une partie du cristal, c) antigorite présentant de nombreuses fautes d'empilement et domaines maclés. En bas de la microphotographie apparaît un domaine à 2 couches.

Par contre, les polytypes à 2 couches se raréfient dans l'échantillon Al 16 (trajet rétrograde) puisque seuls 6% des cristaux étudiés présentent des domaines à 2 couches.

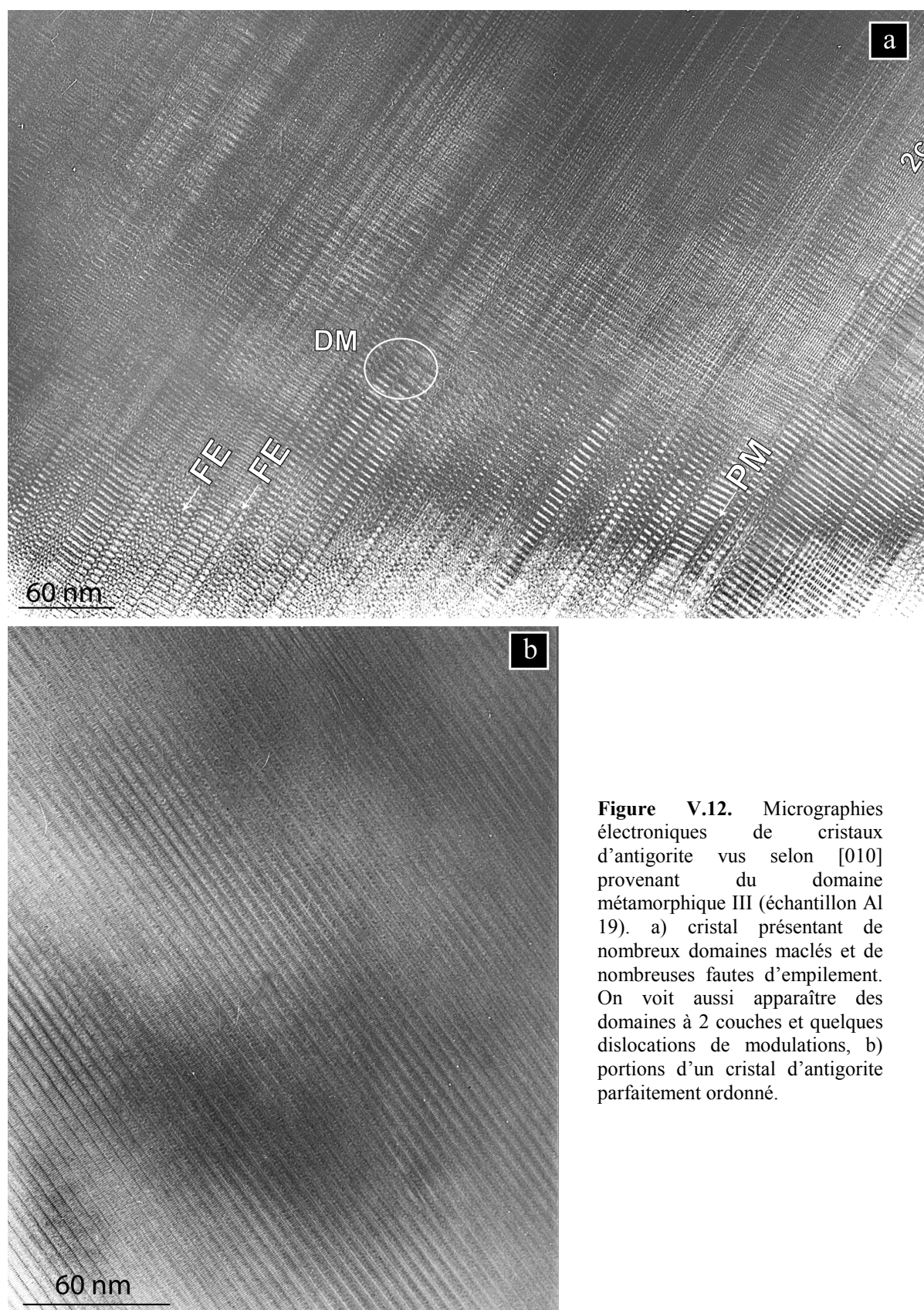


**Figure V.14.** Histogrammes représentant les proportions de polytypes à 1 couche et à deux couches rencontrés dans les antigorites des trois domaines. Ces proportions dérivent de l'étude des clichés de diffraction (86 clichés). En blanc sont présentés les proportions de cristaux à empilement à 1 couche et en gris les cristaux présentant des domaines de polytypes à 2 couches.

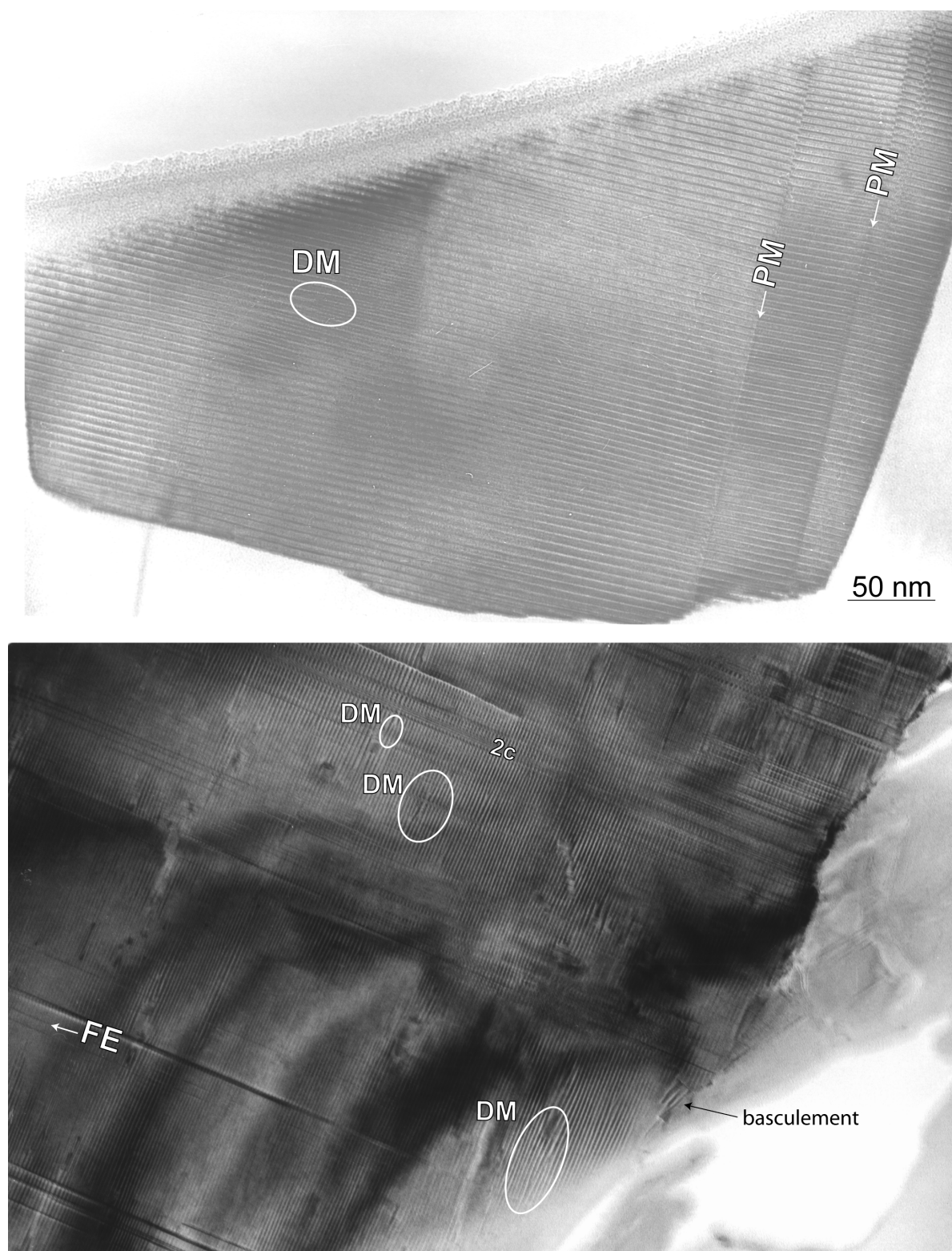
Les domaines où l'empilement se fait selon un modèle à 2 couches sont principalement cantonnés au sein des cristaux présentant des domaines maclés (Fig. V.12 et 13). Cette même remarque a été réalisée sur les échantillons du Viso, où les domaines à 2 couches apparaissent dans les cristaux où l'empilement n'est pas parfaitement périodique selon  $c^*$ .

### V.4.3. Défauts microstructuraux dans les antigorites de l'unité de Erro-Tobbio

En règle générale, les antigorites progrades de l'unité ultrabasique de Erro Tobbio ne présentent pas de différence fondamentale en terme de microstructures avec les antigorites du Monviso. Néanmoins, des microstructures clairement issues de la déformation sont observées, qui seront décrites dans une section à part. Par contre, les micrographies électroniques réalisées à basse résolution montrent que les antigorites de Erro-Tobbio présentent des orientations préférentielles très marquées (Fig. V.15). Cette orientation préférentielle de l'allongement du faciès cristallin est réalisée selon la direction de modulation.

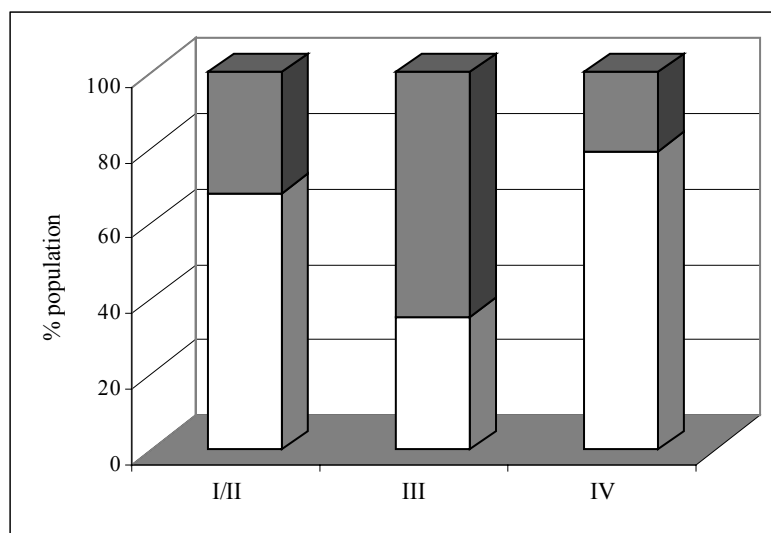


**Figure V.12.** Micrographies électroniques de cristaux d'antigorite vus selon [010] provenant du domaine métamorphique III (échantillon Al 19). a) cristal présentant de nombreux domaines maclés et de nombreuses fautes d'empilement. On voit aussi apparaître des domaines à 2 couches et quelques dislocations de modulations, b) portions d'un cristal d'antigorite parfaitement ordonné.

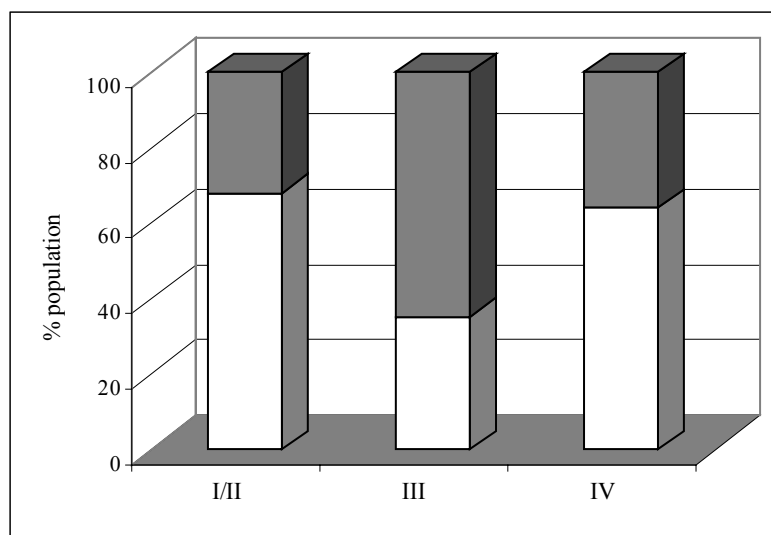


**Figure V.13.** Micrographies électroniques de cristaux d'antigorite observés selon [010] provenant du domaine métamorphique IV (échantillon Al 16). a) cristal d'antigorite ordonné présentant un domaine maclé, b) cristal d'antigorite présentant des défauts tels que des dislocations de modulations, des fautes d'empilement ainsi que des domaines à 2 couches.

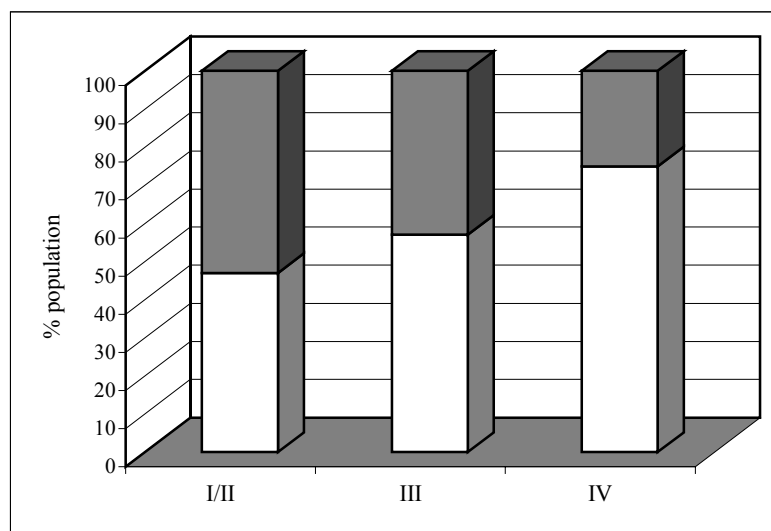




**Figure V.16.** Histogrammes représentant les proportions de cristaux ordonnés (en blanc) et de cristaux désordonnés (en gris). Ces proportions dérivent de l'étude des clichés de diffraction (Annexe IV).

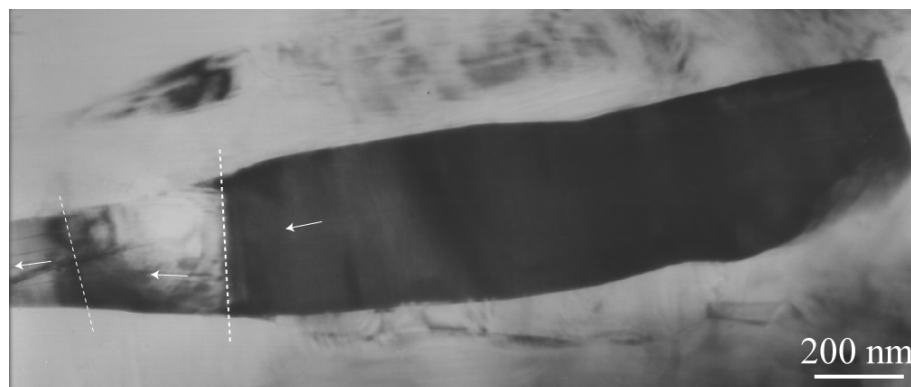


**Figure V.17.** Histogrammes représentant les proportions de cristaux présentant des domaines maclés (en gris) et de cristaux non maclés (en blanc). Ces proportions dérivent de l'étude des clichés de diffraction (Annexe IV).



**Figure V.18.** Histogrammes représentant les proportions de cristaux présentant des offsets (en gris) et de cristaux ne présentant pas ce type de défauts (en blanc). Ces proportions dérivent de l'étude des clichés de diffraction (Annexe IV).

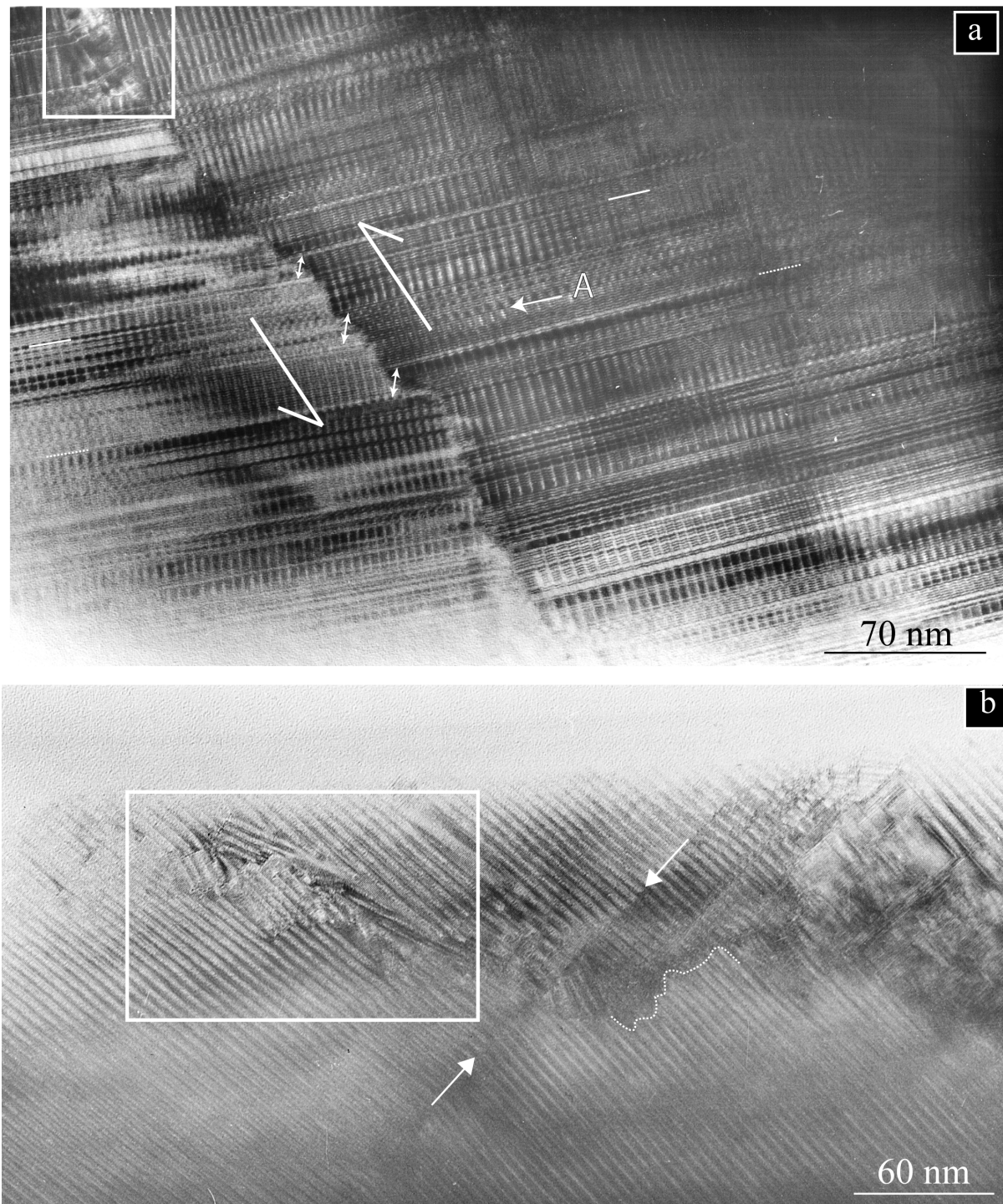
L'acquisition d'une orientation préférentielle par les cristaux en contexte de déformation est un phénomène fréquent. Dans le cas présent, l'orientation préférentielle du cristal n'est pas simplement morphologique. En effet, tous les cristaux étudiés présentent un allongement selon la direction de modulation. De plus, en MET, après avoir orienté un cristal d'antigorite selon [010], beaucoup d'autres cristaux dans la même zone étaient en quasi position de diffraction pour le même axe de zone.



**Figure V.15.** Microphotographie électronique basse résolution d'un cristal d'antigorite allongé selon A. Les flèches indiquent la direction de A dans les différents compartiments du cristal, fracturé en deux endroits (les traits en pointillés soulignent ces zones de fractures). (échantillon Al 21, domaine I/II).

Outre cette différence de caractères morphologiques, les antigorites issues des serpentinites de l'unité de Erro Tobbio présentent des structures similaires à celles observées dans les échantillons du Monviso. En effet, les micrographies des figures V.11, 12 et 13 rappellent fortement celles présentées dans le chapitre IV. On note néanmoins de petites différences en terme de proportions de défauts par exemple. En effet, en moyenne, les cristaux étudiés dans les serpentinites de Erro-Tobbio sont plus ordonnées que celles du Monviso. Par contre, on retrouve ici la tendance selon laquelle les échantillons de plus haut degré métamorphiques sont les échantillons contenant la proportions de cristaux désordonnés la plus importante. En effet, le domaine métamorphique III, correspond au domaine en contexte prograde ayant subi des conditions proche du pic éclogitique, présentent près de 65% de cristaux dont les clichés de diffraction présentent des traînées diffuses. Les échantillons caractérisant les deux autres domaines métamorphiques sont majoritairement ordonnés (Fig. V.16).

Les cristaux d'antigorite sont aussi nombreux à présenter des domaines de maclage. En effet, comme on le voit sur les histogrammes de la figure V.17, une majorité des cristaux



**Figure V.19.** a) Micrographie électronique d'un monocristal affecté par une microfracture. Une partie des défauts peuvent être corrélés de part et d'autre de cette microfracture, comme l'indique les doubles flèches. Les deux compartiments ont donc subi un mouvement relatif tel que soulignés par les flèches simples. D'autres défauts non corrélés, tel que A, pourraient être post cinématique. La zone encadrée montrent des recristallisation d'antigorites dans des domaines de type pull apart, b) micrographie électronique d'une microfracture suturée par recristallisation d'antigorite. En effet, la différence de contraste entre les deux compartiments du cristal montre qu'ils sont légèrement désorientés l'un par rapport à l'autre (soulignées par la ligne en pointillés).

est maclé dans les échantillons de haut degré. Les échantillons de plus bas degré (prograde et rétrograde) présentent aussi des cristaux maclés, mais en proportions nettement inférieures à celles présentées dans les échantillons caractérisant le domaine métamorphique III.

Cette étude a donc été menée sur des échantillons ayant préservé un cycle quasi complet sous les conditions de la subduction. La première remarque qu'il est possible de faire en regardant les résultats obtenus par la MET est que l'échantillon le plus ordonné correspond à Al 16, qui caractérise le domaine IV, c'est à dire l'enregistrement de la déformation rétrograde sous des conditions de pression et température encore élevées. Le domaine métamorphique IV est le domaine qui présente l'enregistrement des températures les plus élevées dans l'unité de Erro Tobbio. Cela tendrait à suggérer que les antigorites s'ordonneraient préférentiellement avec la température. Il est probable que la température joue effectivement un rôle dans la mise en ordre des microstructures des antigorites. Cependant, si l'on observe le comportement des microstructures dans les domaines progrades I/II et III, on constate que cette logique n'est pas respectée. En effet, les échantillons ayant enregistré les conditions du domaine III présentent le taux de défauts le plus élevés (Fig. V.16, 17 et 18).

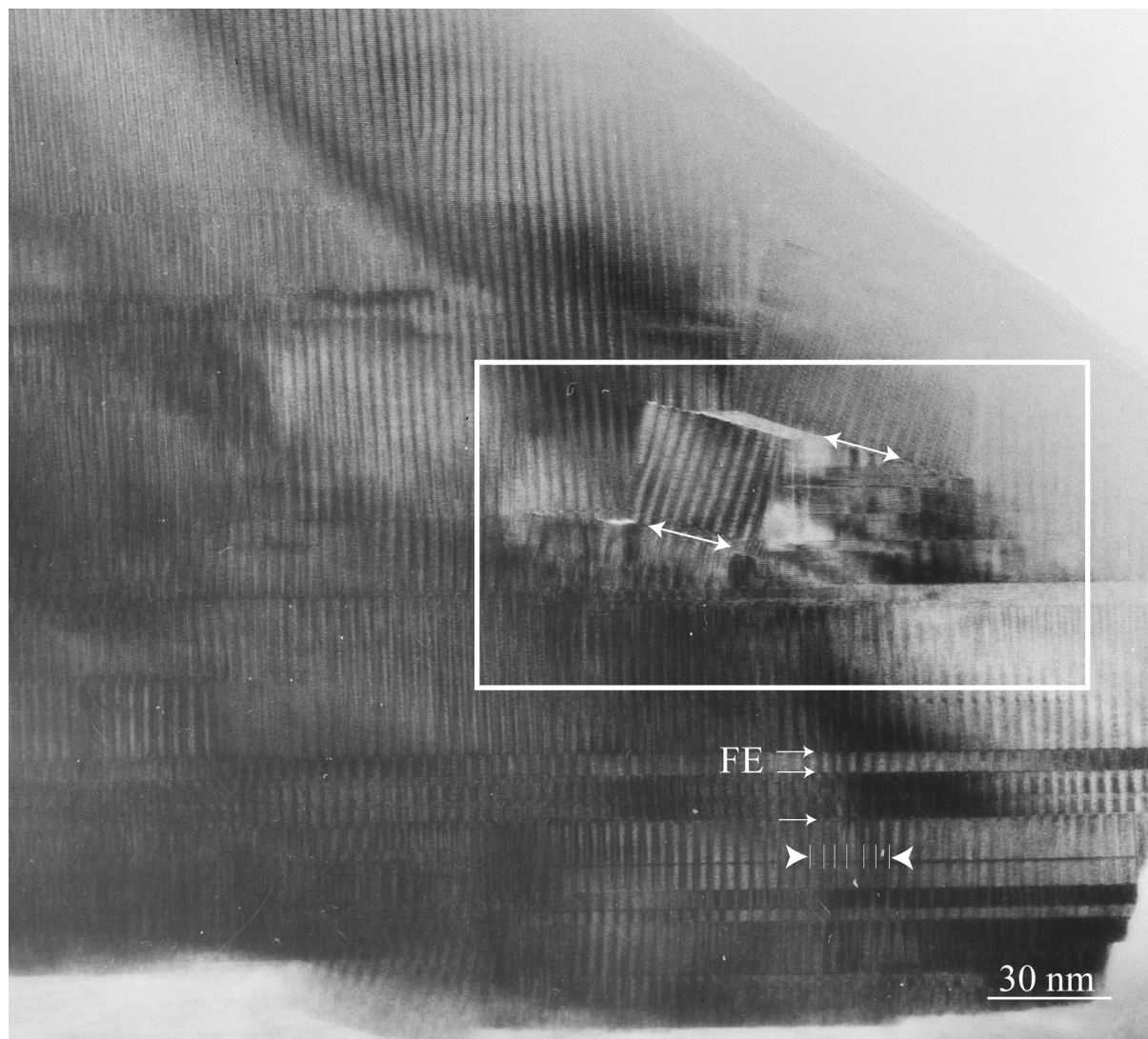
### **V.4.4. Microstructures liées à la déformation**

#### **V.4.4.1. Les antigorites de Erro Tobbio**

Au cours de l'étude pétrologique, nous avons vu que les bandes de cisaillement concentrent des éléments immobiles, essentiellement sous la forme de cristallisation d'oxydes ou de diopsides néoformés. Un processus d'accommodation de la déformation par dissolution-recristallisation dans les antigorites est suspecté, mais n'a pu être démontré par cette étude. Par contre, des observations réalisées en MET permettent d'apporter quelques précisions sur les processus de déformation dans les serpentinites.

Les microstructures des antigorites de Erro Tobbio montrent des fautes d'empilement (simples, plan de macle, offset). Ces microstructures avaient été observées dans les antigorites issues de serpentinites préservées de la déformation dans le Monviso. Par contre, un nouveau type de microstructures a été mis en évidence dans la serpentinite Al 21 (domaine métamorphique I/II, trajet prograde).





**Figure V.20.** Micrographie électronique d'une antigorite issue de la serpentinite MVM1 (Malenco, Italie). La zone encadrée montre des arguments en faveur d'une déformation de type fragile, avec apparition des microfracture le long des plans (001), comme le soulignent les double flèches. Outre ces défauts fragiles, on note des variations polysomatiques intracristallines, montrées par les flèches, ainsi que des fautes d'empilement (FE).

La micrographie électronique présentée sur la figure V.19 dévoile deux domaines d'antigorite séparés par un joint le long duquel les deux secteurs s'interpénètrent. Ces deux secteurs sont d'ailleurs légèrement désorientés l'un par rapport à l'autre. Ici, le compartiment supérieur est orienté. Ce type de structure est peu fréquent dans l'échantillon Al21, et il n'a pas été mis en évidence dans les autres échantillons. Il s'agit donc d'un caractère peu commun qui ne doit pas être considéré comme représentatif des serpentinites de Erro Tobbio. Toutefois, ce type de structure fournit des indices sur le mode de déformation adopté par les antigorites dans un tel contexte.

Pour commencer, l'étude minutieuse de cette micrographie électronique permet d'affirmer que ces deux domaines constituaient initialement un monocristal d'antigorite. En effet, une partie des défauts microstructuraux peut être corrélée de part et d'autre du joint de séparation, qui correspond donc à une microfracture. Ces corrélations sont réalisables à proximité de la microfracture (double flèches) ainsi que dans des zones plus éloignées (traits de couleur blanche) (Fig. V.19). La microfracture a séparé et décalé les deux compartiments, selon la direction indiquée sur la micrographie. Tous les défauts ne sont pas corrélables, puisque suite à l'apparition de la microfracture, les deux compartiments ont été décalés et sont donc légèrement désorientés l'un par rapport à l'autre. De plus, des défauts ont pu aussi apparaître lors du jeu de la microfracture. C'est par exemple le cas de la faute d'empilement simple noté A sur la micrographie, qui n'est observable que dans un des deux secteurs de l'antigorite.

La zone de suture entre les deux compartiments rappelle les contacts de grains de type interpénétratif que l'on peut observer entre minéraux soumis aux phénomènes de dissolution-recristallisation (e.g., Blenkinsop, 2000). De plus, les éléments libérés lors de la dissolution de l'antigorite migrent le long de la fracture et sont mobilisés par la recrystallisation d'antigorite, comme on le voit dans la zone encadrée de la figure V.19. La distance de migration, sur la base des observations réalisées sur cette micrographie est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres.

La microphotographie V.19b présente ce qui peut être interprété comme le même type de structure, c'est à dire un monocristal d'antigorite préalablement fracturé présentant au niveau de la suture une recrystallisation d'antigorite. Toutefois, le manque de défauts plan dans ce cristal ne permet pas d'être aussi affirmatif que dans le cas précédent. La séparation

entre les deux domaines est toujours reconnaissable sur cette micrographie par la désorientation relative des deux compartiments (Fig. V.19c). Cette désorientation est soulignée par l'apparition d'une différence de contraste entre les deux domaines ; elle est mise en relief artificiellement sur la micrographie par une ligne en tirets. Le long de cette séparation apparaissent des domaines de recristallisation, ce qui pourrait être un stade plus évolué que dans le cas précédent (Fig. V.19a). Ces deux micrographies suggèrent clairement que l'antigorite peut se déformer de façon fragile (apparition de microfracture), mais aussi par dissolution – recristallisation. Ces structures n'ont été observées que dans l'échantillon Al 21, c'est à dire une serpentinite à antigorite ayant préservé des conditions du domaine métamorphique I/II, c'est à dire sous le faciès des schistes bleus.

### V.4.4.2. Les antigorites de Malenco

Des microstructures du même type ont été présentées par Mellini *et al.* (1987). Les auteurs les ont observées dans un échantillon fortement cisailé sous les conditions d'un métamorphisme régional de bas degré (MVM1, schistes verts supérieur, Trommsdorff & Evans, 1974). Afin de vérifier si ces structures apparaissent sous la même forme dans cette serpentinite cisailée de plus bas degré métamorphique, l'échantillon a été demandé au Pr. M. Mellini, qui a eu l'extrême gentillesse de me le faire rapidement parvenir.

L'étude en MET de cet échantillon a effectivement confirmé la présence de structures liées à une déformation fragile au sein des microstructures des antigorites. Néanmoins, les microstructures observées dans cet échantillon sont différentes de celles mises en évidence dans les échantillons de haut degré métamorphique. La micrographie électronique de la figure V.20 dévoile une antigorite qui présente des rotations de blocs entiers selon des plans de fractures. Cette structure peut être interprétée comme étant liée à la déformation. A la différence de ce qui est observé dans les antigorites fracturées de Erro Tobbio, les domaines vides ne présentent pas de recristallisation efficace. On peut alors supposer que cet échantillon n'a pas subi des conditions suffisantes pour que le processus de dissolution recristallisation se mette en place. Ces plans de fractures se propagent selon les plans (001) de l'antigorite. Ce type de structure, fréquente dans l'échantillon MVM1 de Malenco, n'a pas été observé dans les serpentinites de Erro-Tobbio. Il en est de même pour les variations polysomatiques observées dans cet échantillon de bas degré et indiquées sur la micrographie. Par contre, outre

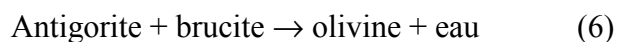
la manifestation de cette déformation fragile, les microstructures de l'antigorite présentent quelques défauts microstructuraux de type faute d'empilement simple ou macles.

### V.5. Discussion

Les serpentinites de Erro Tobbio ont enregistré et préservé, au cours des processus de subduction, des conditions métamorphiques allant du domaine des schistes bleus jusqu'aux conditions éclogitiques. En plus de ces variations de conditions PT, ces serpentinites ont aussi subi des déformations intenses, liées d'une part à l'enfouissement (structure haut vers le NW) et d'autre part à l'exhumation (structures haut vers le SE) de l'unité.

#### V.5.1. Enregistrement des conditions métamorphiques dans les microstructures des antigorites

Les serpentinites étudiées au cours de ce travail ont subi au cours de phénomènes liés à la tectonique alpine des conditions P-T caractéristiques du gradient de subduction régional. L'étude pétrologique a permis d'observer une des réactions de déstabilisation partielle de l'antigorite, donnée par l'équation (6) :



La présence de brucite est rarement mise en évidence dans les roches métamorphiques, hormis dans certaines péridotites océaniques altérées (Ouffi, 2000). En effet, le magnésium a tendance à être pris en charge par les fluides et à être évacué. Pourtant, d'après Scambelluri *et al.* (1991), les premiers stades du métamorphisme alpin dans les metabasites associées aux serpentinites à antigorite sont soulignés par l'apparition de veines à atg + brc + mgt. L'apparition de clinohumite titanifère souligne aussi un environnement fortement magnésien. De plus, nous avons vu que sans la contribution de fer, il n'est pas possible d'équilibrer cette réaction. Il est vraisemblable que dans les conditions qui caractérisent les serpentinites de Erro Tobbio, le fer proviendrait des magnétites s'étant formées lors de la serpentinisation précoces des olivines. Ces magnétites n'ont par contre pas été déstabilisées dans les serpentinites du Monviso puisqu'elles soulignent encore les anciennes mailles. L'absence de brucite et la persistance des magnétites dans les serpentinites du Monviso peuvent expliquer le

fait que la réaction de déstabilisation partielle de l'antigorite (6) ne soit pas recoupée et que l'olivine n'apparaissent pas dans ces serpentinites. En dehors de cette réaction de déstabilisation partielle de l'antigorite, l'analyse pétrologique des serpentinites de Erro-Tobbio ne permet pas de déterminer directement les conditions métamorphiques préservées par les serpentinites. Par contre, les différentes structures liées à la déformation ont permis de contraindre les domaines P-T sous lesquelles les serpentinites ont été équilibrées (Herman *et al.*, 2001). Les structures décrites par les auteurs ont été identifiées dans les échantillons, d'une part directement sur le terrain, et ensuite par l'étude pétrologique. Les différentes textures observées au sein des échantillons montrent que, contrairement à ce qui est actuellement proposé, les serpentinites ne se déforment pas de façon fragile. Du moins, pas à toutes les échelles. L'apparition de veines lors de la déshydratation des antigorites montre aussi une composante fragile. Cependant, la schistosité, les bandes de cisaillement et la fabrique cristallographique observée en microscopie optique et électronique montrent une déformation ductile.

L'étude en MET des serpentinites du Monviso et de Cuba Central ont montré que les antigorites de haute pression peuvent être différenciées des serpentinites de basse pression par la régularité intracristalline des longueurs d'onde de modulation. La pression joue donc effectivement un rôle dans l'uniformisation, et donc la mise en ordre, des longueurs d'onde de modulation de l'antigorite au sein des monocristaux. La mise en évidence de variations polysomatiques intracristallines dans l'échantillon MVM1 (Malenco, fourni par Pr. M. Mellini) permet de suggérer que cette mise en ordre se produit en atteignant des conditions du faciès des schistes bleus. Cette tendance a été confirmée dans les antigorites de Erro Tobbio. Par contre, les autres défauts microstructuraux ne sont pas corrélables aux conditions métamorphiques, comme le confirment les études en MET des serpentinites de Erro Tobbio..

Les serpentinites de Erro Tobbio présentent toutes, quelque soit le domaine métamorphique auquel elles appartiennent, une distribution intercristalline de cette longueur d'onde de modulation plus importante que celle mise en évidence dans les serpentinites du Monviso. Cette différence n'est vraisemblablement pas liée à une différence des conditions métamorphiques, puisque les conditions PT caractérisant les domaines I/II, III et IV de Erro-Tobbio sont sensiblement équivalents aux à celles enregistrées dans le LS, PG et VM du Monviso. La distribution est importante pour les trois domaines métamorphiques, ce qui signifie que la variation des conditions P-T n'est pas responsable de ce caractère. Le

paramètre récurrent dans l'ensemble des échantillons de Erro-Tobbio est la déformation. La déformation semble donc augmenter la variabilité polysomatique dans les cristaux d'antigorites. Par contre, une nouvelle fois, aucune corrélation claire ne peut être mise en évidence entre le polysomatisme de l'antigorite et les conditions métamorphiques. Ces observations confirment donc la proposition établie dans le chapitre précédent, disant que la valeur de  $m$  ne semble pas pouvoir être utilisée comme marqueur de l'histoire géologique des serpentinites de haut degré métamorphique.

L'étude des microstructures des antigorites alpines (Monviso et Erro-Tobbio) ne permet donc pas de vérifier la tendance mise en évidence sur les serpentinites de Cuba Central. Toutefois, il existe entre tous ces sites de différences notables. Tout d'abord, on peut séparer les serpentinites de Erro Tobbio des serpentinites des deux autres sites. En effet, ces dernières ont enregistré et préservés des épisodes de déformation intense, ce qui n'est pas le cas des serpentinites éclogitiques de Cuba Central et du Monviso. Ensuite, l'état de préservation de la serpentinite Cu65 de Central Cuba est excellent. En effet, cet échantillon, associée dans un boudin avec des metabasites est préservé de la rétro-morphose par une matrice de métasédiments. Ces métasédiments sont plus faibles que les serpentinites (Schwartz *et al.*, 2001) et donc ont "encaissé" toute la déformation rétro-morphique. Le cas des serpentinites du Monviso est plus complexe. En effet, les serpentinites étudiées en MET ont été prélevées dans des boudins préservés au cœur d'une matrice elle aussi constituée de serpentinites. Ainsi, il est possible de supposer que même si la déformation a été largement encaissée par la matrice, elle a pu se propager dans les serpentinites préservées, en raison d'une faiblesse identique. Cette hypothèse est supportée par l'apparition répétée, au sein de plusieurs serpentinites issues de ces boudins, de veines de rétro-morphose recoupant les textures non pseudomorphiques. Il est donc possible de proposer que les microstructures de l'antigorite puissent être utilisées comme marqueur du degré métamorphique, mais seulement dans le cas où la serpentinite n'a subi aucune rétro-morphose. Or, les serpentines, comme les autres phyllosilicates, sont en raison de leur faiblesse et vraisemblablement de leur réactivité souvent affectées par la rétro-morphose.

### V.5.2. Accommodation de la déformation par les antigorites

Les serpentinites de Erro Tobbio ont enregistré, sous les conditions du métamorphisme régional, des épisodes successifs de déformation liés à l'enfouissement puis à l'exhumation de

ces roches lors de la subduction alpine. L'échantillonnage nous permet de suivre les processus de déformation dans les serpentinites en fonction du degré métamorphique, depuis les schistes verts (Malenco) jusqu'aux conditions éclogitiques (unité III de Erro Tobbio). Les conditions métamorphiques préservées dans les serpentinites de Erro-Tobbio étant similaires à celles enregistrées dans les serpentinites du Monviso et de Cuba Central, il est envisageable de comparer les variations des microstructures entre ces trois sites pour déterminer comment pourrait se manifester l'effet de la déformation dans les microstructures des antigorites de Erro Tobbio.

En microscopie optique, les serpentinites présentent des textures de type ductile (schistosité, bandes de cisaillement, structures CS) associées, à plus grandes échelle, à des structures fragiles (veines d'olivine). Escartin *et al.* (1997) ont aussi observé en microscopie optique ces textures ductiles dans des serpentinites déformées expérimentalement (température ambiante et pression de confinement de 400 MPa). Par contre, leurs observations en MET a révélé une déformation cassante à l'échelle du grain. En effet, ils mettent en évidence le développement de microfractures qui affectent les cristaux d'antigorites selon les plans (001) de ce minéral. Ce type de structure a été observée dans les antigorites de l'échantillon MVM1 (Val Malenco, schistes verts). La micrographie V.20 montre effectivement des microfractures qui se propagent le long des plans 001 de l'antigorite, avec des rotations de blocs entiers. La roche présente malgré tout une texture ductile puisqu'elle montre une schistosité soulignée par les antigorites. En l'absence d'arguments clairs permettant de faire intervenir d'autres processus que la déformation fragile, on peut suggérer que cette foliation est issu de la rotation mécanique des grains d'antigorite.

Pour des conditions métamorphiques plus élevées (serpentinite Al 21, unité de Erro Tobbio, domaine métamorphique I/II, transition schistes bleus-éclogite), des signes de déformation fragile, avec des microfractures affectant les cristaux d'antigorite, ont été mis en évidence. Par contre, ces microfractures ne suivent plus les plans 001, mais ne semblent pas présenter de direction préférentielle de propagation (Fig. V.19a). Ce type de fracturation nécessite une énergie plus importante que dans le cas précédent. En effet, l'énergie nécessaire pour casser les liaisons atomiques selon les plans (001) est inférieure à l'énergie nécessaire à briser ces liaisons selon une direction quelconque du cristal. Cette hypothèse dérive directement de la structure cristallographique de l'antigorite où la densité de liaisons iono-covalentes selon les plans (001) est inférieure à la densité de ces liaisons selon n'importe

quelle autre direction (**e.g.**, chap. I). La variation des conditions PT semble donc intervenir dans les changements de mécanismes d'accommodation de la déformation par les antigorites.

Outre ces évidences de déformation fragile, l'antigorite présentée sur la micrographie V.19a montre des signes de dissolution recrystallisation. D'une part, la suture entre les deux compartiments de l'antigorite souligne un contact par interpénétration. Ce type de contact suggère un déplacement de matériel (**e.g.**, Blenkinshop, 2000). Sur la même micrographie, des arguments en faveur de recrystallisations sont aussi observables, puisque la zone encadrée montre des recrystallisations d'antigorite. Or, les processus de dissolution recrystallisation sont fréquemment impliqués dans la formation des schistosités (Wood, 1974). Les processus de dissolution recrystallisation nécessitent la présence de fluides. Or, la serpentinite Al 21 présente des veines d'olivine, ce qui implique la déstabilisation partielle de l'antigorite. Cette déstabilisation partielle implique une libération d'eau.

A plus haut degré métamorphique, c'est à dire sous les conditions éclogitiques, les cristaux d'antigorites étudiés ne présentent plus de fractures. Cette absence de traces de déformation fragile associée avec la schistosité et la fabrique cristallographique aussi bien observée en microscopie optique qu'en microscopie électronique suggère que les antigorites se déforment alors essentiellement de façon ductile.

Il est possible que les antigorites accommodent la déformation par dissolution recrystallisation. L'antigorite serait donc un minéral syncinématique qui recrystalliserait constamment pendant les épisodes de déformation. Même si la dissolution recrystallisation est considérée comme caractéristique des basses conditions métamorphiques (**e.g.**, Durney, 1972 ; Kerrich, 1997 ; Gray, 1979), des travaux ont montré qu'elle pouvait persister jusqu'aux conditions éclogitiques (Bell & Cuff, 1989). D'un autre côté, nous avons vu qu'à plus haut degré métamorphique, les défauts de type plan ont tendance à augmenter. De nombreuses études expérimentales menées sur des phyllosilicates ont montré que les glissements de feuillets selon les plans 001 sont considérés comme le mode de déformation le plus efficace dans les phyllosilicates (**e.g.**, Bons, 1988 pour la chlorite, Kronenberg, 1990 ; Christoffersen & Kronenberg, 1993 pour la biotite, Mares & Kronenberg, 1993 pour la muscovite). La structure cristallographique de l'antigorite rend ces glissements relatifs de feuillets moins évidents. En effet, l'antigorite ne présente pas de plan de clivage parfait selon (001) et les glissements relatifs de feuillets impliquent la rupture des liaisons fortes Si – O – Si au niveau



des inversions de polarité des feuillets. Cela dit, on peut envisager que les défauts plans, qui présentent une composante en glissement des feuillets selon la direction **a**, peuvent apparaître à la faveur de contraintes cisailantes lors de la recristallisation syncinématique. Les offsets présentent une composante en glissement selon les plans (001). Les plans de macles et fautes d'empilement simple (même opération cristallographique) ont aussi une composante en glissement de  $A/2$  des feuillets (cf. chap. I). Néanmoins, en plus de ce glissement, les feuillets affecté par les plans de macles sont renversés les uns par rapport aux autres, ce qui est difficilement compatible avec un défaut de déformation. Pourtant, le défaut noté A sur la micrographie V.20a semble résulter du jeu en cisaillement de la fracture et non être hérité de l'antigorite initiale. De plus, l'alternance des plans de macles et des offsets donnent à l'antigorite une structure qui ressemble à des kinks bands (Fig. V.11a par exemple). Les structures en kink band sont habituellement considérées comme étant des bandes de déformation intracristallines issues de la migration de dislocations. Néanmoins, même si ces défauts sont sensiblement plus nombreux que dans les échantillons du Monviso, ils restent comparables en nature et en abondance à ceux des échantillons non déformés macroscopiquement. On peut donc conclure que la majeure partie de la déformation est vraisemblablement accommodée par des processus de dissolution recristallisation.

Des études ont montré que les serpentinites, sous les conditions métamorphiques de la déstabilisation de l'antigorite, présentent un comportement cassant (Raleigh & Patterson, 1964 ; Escartin *et al.*, 1997 ; Neufeld *et al.*, 2003 ; Jung *et al.*, 2003). C'est d'ailleurs sur la base de ces études que des chercheurs interprètent les séismes profonds en zone de subduction. Toutefois, l'étude présentée ici montre que malgré l'apparition de veines lors de la déshydratation des antigorites (déformation cassante), ces minéraux ne présentent pas de trace de déformation cassante à l'échelle du cristal.

## 1. Le comportement des serpentines à haute pression

L'importance des serpentinites dans les grands processus géodynamiques est mise en avant par de nombreuses études. Néanmoins, pour préciser leur rôle en contexte de convergent, il est nécessaire de s'intéresser aux propriétés de ces roches.

En domaine de subduction, la pression est un paramètre physique prépondérant dans la mesure où le gradient géothermique est faible ( $> 10^\circ/\text{km}$ ). L'étude portant sur comportement des serpentines à haute pression grâce à la spectroscopie Raman a montré que ces minéraux se compriment de façon régulière jusqu'à environ 10 GPa. Ce comportement suggère une augmentation de la densité avec la pression. Or, il existe très peu de données sur la rhéologie des serpentinites et son évolution avec les conditions de P et T (Christensen, 1996). Pourtant, une variation de la densité a des conséquences importantes sur toutes les interprétations des données géophysiques, en particulier sur la vitesse de propagation des ondes sismiques (Zandt *et al.*, 2002 ; Bostock *et al.*, 2002 ; Brocehr *et al.*, 2003). L'augmentation de densité aurait aussi des implications sur les modèles d'exhumation, puisque c'est justement sur la faible densité des serpentinites que repose en partie l'argumentation les impliquant dans l'exhumation des éclogites (*e.g.*, Schwartz *et al.*, 2001).

Mellini & Zanazzi (1989) avaient mis en évidence une compression préférentielle au niveau de l'espace interfoliaire jusqu'à 1.2 GPa. Les taux de déplacements des bandes Raman obtenues ici montrent qu'effectivement, les serpentines ajustent principalement la compression au niveau de l'espace interfoliaire principalement, et ce jusqu'à 10 GPa. Par contre, nos données démontrent l'absence d'un renforcement des liaisons hydrogène interfoliaires dans la gamme de pression correspondant aux conditions de la subduction, contrairement à ce qui était attendu (Mellini, 1982 ; Benco & Smrock, 1998). L'absence de renforcement de ces liaisons soulève des interrogations sur le comportement rhéologique des serpentinites en domaine de subduction. La force des liaisons hydrogène conditionnant le coefficient de compressibilité (Mathlouthi & Genotelle, 1996), l'absence de renforcement suggère une compressibilité des serpentines supérieure à ce qui était attendu.

Il reste donc un travail important à réaliser sur le comportement des serpentines à haute pression, particulièrement dans le domaine expérimental. Les expériences conduites à

l'ESRF, actuellement en cours de traitement, devraient amener des éléments de réponse à ce problème, vraiment crucial pour une meilleure compréhension des données géophysiques.

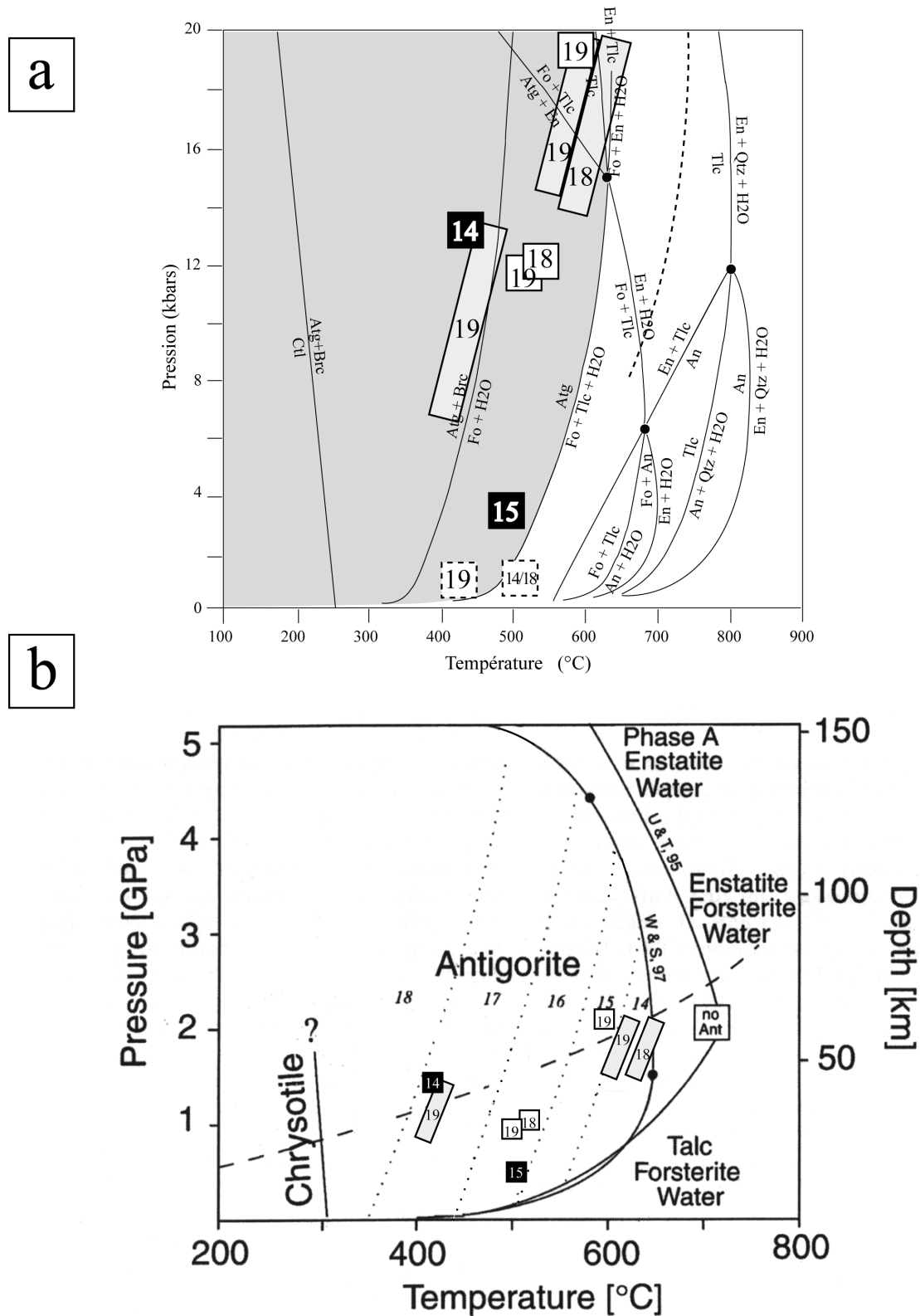
## **VI.2. L'enregistrement microstructural des conditions de pression et de température**

Un des aspects de ce travail a été de caractériser les microstructures des serpentinites afin d'apporter une contribution au problème des estimations thermobarométriques sur ces roches, à ce jour impossible.

Les données de microspectroscopie Raman indiquent que les serpentines subissent des variations structurales régulières et entièrement réversibles, induites par la pression. Ce résultat montre que les variations de pression semblent ne pas être enregistrées dans la structure cristallographique moyenne de ces minéraux. Néanmoins, ces expériences ont été réalisées à température ambiante et en un temps court. D'autre part, les spectres Raman acquis sur les antigorites du Monviso (conditions PT variées depuis les conditions schistes bleus supérieures à éclogitique) ne montrent pas de corrélation claire avec le degré métamorphique.

A l'inverse, l'étude des microstructures des antigorites en contexte de subduction permet de définir un paramètre permettant de discriminer les antigorites de haut degré métamorphique des antigorites de bas degré métamorphique. En effet, les antigorites de bas degré métamorphique présentent des variations polysomatiques intracristallines importantes (Mellini *et al.*, 1987 ; Viti & Mellini, 1996) alors que les antigorites de haut degré métamorphique montrent des modulations régulières et ordonnées selon **a**. Sur la base des observations réalisées sur les serpentinites cubaines et alpines, cette mise en ordre serait réalisée vers la transition entre le faciès des schistes verts et le faciès des schistes bleus.

Une seconde étape de mise en ordre des microstructures, avec élimination de la majorité des défauts microstructuraux serait réalisée sous des conditions métamorphiques plus sévères (schistes bleus supérieur à éclogitique). Cette tendance résulte de l'analyse des serpentinites cubaines, mais n'a pas été confirmée par l'étude des serpentinites alpines. Toutefois, l'analyse du mode de préservation des serpentinites et du type de défauts observés



**Figure 1 :** a) Représentations des valeurs moyennes de  $m$  mises en évidence au cours de cette étude dans le diagramme de relations pression – température des serpentines (d'après Berman *et al.*, 1986). Les serpentinites de Cuba sont portées dans les carrés noirs, celles du Monviso dans les carrés sur fond blancs et celles de Erro Tobbio dans les symboles à fond gris. Ont aussi été reportées les valeurs pour les échantillons de Mellini *et al.* (1987) dans les carrés blancs à contour en pointillés, b) les valeurs obtenues ont aussi été reportées dans le diagramme proposé par Wunder *et al.* (2001). Les courbes en pointillées représentent la dépendance PT des valeurs de  $m$  proposées par les auteurs.

dans les serpentinites du Monviso suggèrent que les serpentinites sont très sensibles à la déformation. On peut donc proposer que dans des conditions de préservation exceptionnelles (Cuba Central par exemple), les antigorites puissent potentiellement enregistrer les conditions métamorphiques par une mise en ordre microstructurale. Toutefois, les serpentinites semblent majoritairement enregistrer au moins partiellement les conditions rétrogrades, ce qui masque le signal du pic métamorphique.

Enfin, l'étude en MET a montré que la longueur d'onde de modulation ne peut pas être utilisée comme marqueur des conditions métamorphiques, contrairement à ce qui est proposé par Mellini *et al.* (1987) et Wunder *et al.* (2001). En effet, sur la figure 1 ont été reportées les différentes valeurs de  $m$  mises en évidence dans cette étude en fonction des conditions PT. Les données présentées par Mellini *et al.* (1987) ont aussi été positionnées sur le diagramme 1.a afin de comparer les variations polysomatiques dans des antigorites de BP aux antigorites de HP ayant enregistré des températures similaires. Les résultats de Wunder *et al.* (2001) sont proposés sur le diagramme 1.b, sur lequel ont aussi été reportées les données obtenues au cours de ce travail de thèse. Ces résultats montrent qu'aucune tendance claire ne se dégage entre le polysomatisme de l'antigorite et les conditions métamorphiques.

### **VI.2. L'enregistrement microstructural de la déformation**

Le comportement des serpentinites sous les conditions de la subduction est encore mal connu à l'heure actuelle. Nous avons vu que les variations des conditions de pression ont vraisemblablement des effets importants et non escomptés sur la rhéologie des serpentinites. D'autre part, les modalités de la déformation dans les serpentinites sont aussi peu connues.

L'étude des échantillons de Erro Tobbio étudie a montré que dans les serpentinites déformées sous des différentes conditions P-T typiques d'un contexte de subduction, le mode de déformation varie. A bas degré métamorphique, les antigorites se déforment de façon fragile, avec apparition de microfractures ou de basculement de blocs. Ce résultat est consistant avec les expériences réalisées à basse température (Escartin *et al.*, 1996). Lorsque le degré métamorphique augmente, les traces de déformation de type cassant (microfractures) coexistent avec des évidence de dissolution recristallisation. Sous des conditions éclogitiques aucune manifestation de déformation cassante n'est observable dans les microstructures des serpentines. Toutefois, à l'échelle de l'affleurement, la déshydratation partielle de l'antigorite

se manifeste par l'apparition de veines. Dans les mêmes conditions métamorphiques, il y a donc une hétérogénéité des réponses à la déformation à l'échelle de la roche et à l'échelle du minéral.

Sous les conditions éclogitiques, cette étude apporte les premiers éléments sur le mode de déformation ductile des antigorites. Les défauts plans observés dans les microstructures des antigorites suggèreraient qu'à haut degré métamorphique, l'antigorite rejoindrait les autres phyllosilicates en se déformant au moins partiellement par glissement des feuillets. Toutefois, la structure cristallographique des plans de macles ne semble pas, à première vue, compatible avec simplement l'influence d'une contrainte cisailante. Une autre possibilité envisagée revient à la persistance des phénomènes de dissolution recristallisation. Considérée pendant longtemps comme un processus de bas degré métamorphique, il a été démontré que ce processus peut persister jusqu'aux conditions éclogitiques, même si la déformation plastique intracristalline est vue comme le processus majeur sous ces conditions. En effet, la similitude des proportions de défauts plans entre les serpentinites à priori préservées du Monviso et celles cisailées de Erro Tobbio, la présence constante de fluides par déstabilisation partielle de l'antigorite et l'absence de trace de déformation cassante suggèrent fortement que la déformation à l'échelle du cristal est majoritairement accommodée par ce phénomène de dissolution recristallisation.

Au terme de ce travail, il me semble crucial de s'intéresser plus avant aux propriétés rhéologiques des serpentinites et particulièrement à la déformation. En effet, les implications sont diverses, puisque le mode d'accommodation de la déformation va conditionner de nombreuses interprétations géophysiques, particulièrement en terme de sismicité dans les zones de subduction. D'autre part, l'accommodation de la déformation permettrait aussi de préciser si les serpentinites accommodent efficacement la déformation, ce qui semble être le cas, et sont donc à même de favoriser la préservation des structures acquises lors du pic métamorphique lors de l'exhumation des roches de HP-BT. Ainsi, il serait intéressant de réaliser des essais de déformation expérimentale d'antigorites de structure connue sous les conditions de la subduction. Cela permettrait aussi de mieux comprendre sous quelles conditions sont réalisées les transitions entre les modes de déformation successifs montrés par l'antigorite.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abebe, M. & Walrafen, G.E.** (1979): Raman studies of ice VI using a diamond anvil cell. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4167-4169.
- Agard, P.** (1999): Evolution métamorphique et structurale des métapélites dans l'orogène Alpin : l'exemple des Schistes Lustrés des Alpes occidentales (Alpes cottiennes). *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle*, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris.
- Agrinier, P., Javoy, M. & Girardeau, J.** (1988) : Hydrothermal activity in a peculiar oceanic ridge : oxygen and isotope evidence in the Xigaze ophiolite (Tibet, China), *Chemical Geology*, **71**, 313-335.
- Allegre, C.J., Montigny, R. & Bottina, Y.** (1973): Cortège ophiolitique et cortège océanique, géochimie comparée et mode de genèse, *Bulletin de la Société Géologique de France*, **7**, 461-477.
- Aumento, F.** (1970): Serpentine mineralogy of ultrabasic intrusion in Canada and on the Mid-Atlantic Ridge. *Geol. Survey Canada Paper*, 69-53.
- Aumento, F., Loubat, H.** (1971): The Mid-Atlantic Ridge near 45° N; XVI. Serpentinized ultramafic intrusions. *Can. J. Earth Sci.*, **8**, 631-663.
- Aruja, E.** (1945): An X-ray diffraction study of the crystal structure of antigorite, *Mineralogical Magazine*, **27**, 65-74.
- Auzende, A-L., Devouard, B., Guillot, S., Daniel, I., Baronnet, A. & Lardeaux, J-M.** (2002): Serpentinites from Central Cuba: Petrology and HRTEM study. *European Journal of Mineralogy*, **14**, 905-914 .
- Bailey, S.W.** (1967): Polytypism of layer silicates, *Short Course Lecture Notes on Layer Silicates*, American Geological Institute.
- Bailey, S.W.** (1969): Polytypism of trioctahedral 1: 1 layer silicates, *Clays & Clay Minerals*, **17**, 355-371.
- Bailey, S.W.** (1988): Serpentine Minerals : Structure and petrology. In "Reviews in Mineralogy. Hydrous Phyllosilicates" Ed. Bailey, S.W., **19**, 1-8.
- Bailey, S.W. & Banfield, J.F.** (1995): Derivation and identification of nonstandard serpentine polytypes, *Am. Mineral.*, **80**, 1104-1115.
- E. Balan, A. M. Saitta, F. Mauri, G. Calas.** (2001) : First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite, *American Mineralogist*, **86**, 1321-1330.
- Balan, E., Saitta, A.M., Mauri, F., Lemaire, C. & Guyot, F.** (2002): First principles calculation of the infrared spectrum of lizardite. *American Mineralogist*, **87**, 1286-1290
- Ballèvre, M., Lagabrielle, Y. & Merle, O.** (1990) : Tertiary ductil normal faulting as a consequence of lithospheric stacking in western Alps, *Mémoires de la Société Géologique de France*, **156**, 227-236.
- Banfield, J.F., Bailey, S.W. & Baker, W.W.** (1994) : Polysomatism, polytypism, defect microstructures, and reaction mechanisms in regularly and randomly interstratified serpentine and chlorite, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **117**, 137-150.
- Barnes, I. & O'Neil, J.R.** (1969): The relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, western United States, *Geological Society of America Bulletin*, **80**, 1947-1960.
- Baronnet, A., Mellini, M & Devouard B** (1994): Sectors in polygonal serpentine. A model based on dislocations. *Physics and chemistry of Minerals*, **21**, 330-343.
- Bebout, G. E., Barton, M. D.** (1989): Fluid flow and metsomatism in a subduction zone hydrothermal system: Catalina Schist terrane, California: *Geology*, **17**, 976-980.

- Belluso, E., Compagnoni, R., Ferraris, G.** (1994): Occurrence of asbestiform minerals in the serpentinites of the piemonte zone, Western Alps. *in* : Giornata di studio in ricordo del Prof. Stefano Zucchetti, 57-66.
- Benco, L. & Smrcok, L.** (1998): Hartree-Fock study of pressure-induced strengthening of hydrogen bonding in lizardite-1T. *European Journal of Mineralogy*, **10**, 483-490.
- Berman, R.G., Engi, M., Greenwood, H.J., Brown, T.H.** (1986): Derivation of internally-consistent thermodynamic data by the technique of mathematical programming: A review with application to the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *J. Petrol.*, **27**, 1331-1364.
- Berman, R.G.** (1988): Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. *Journal of Petrology*, **29**, 445-523.
- Beyssac, O., Goffé, B., Chopin, C. & Rouzaud, J.N.** (2002a): Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer, *Journal of Metamorphic Geology*, **20**, 859-871.
- Beyssac, O., Rouzaud, J-N., Goffé, B., Brunet, F. & Chopin, C.** (2002b) : Graphitisation in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient : a Raman microspectroscopy and HRTEM study, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **143**, 19-31.
- Blake, M.C. & Jaiko, A.** (1990) : Uplift of very high pressure rocks in the western Alps: Evidence for structural attenuation along low angle faults, *Mémoires de la Société Géologique de France*, **156**, 228-237.
- Blake, M.C., Moore, D.E. & Jayko, A.S.** (1995): The role of the serpentinite melange in the unroofing of UHPM rocks: an example from western Alps of Italy, *in*: Coleman, R.G., Wang, X. (Eds.), Ultra high pressure metamorphism, Cambridge university press, 1995, 182-205.
- Blenkissop, T.** ((2000): Deformation microstructures and mechanisms in minerals and rocks, *Kluwer Academic Publishers*, Dortrecht/Boston/London, 150pp.
- Boillot, G., Grimaud, S., Mauffret, A., Mougénot, D., Kornprobst, J., Mergoïl-Daniel, J. & Torrent, G.** (1980) : Ocean continent boundary of the Iberian margin: a serpentinite diapir west of Galicia Bank, *Earth and planetary Science Letter*, **48**, 23-34.
- Bolfan-Casanova N., Keppler H. and Rubie D.C.** (2002): Hydroxyl in MgSiO<sub>3</sub>-akimotoite : a polarized and high-pressure infrared study, *American Mineralogist*, **87**, 603-608.
- Bondi, A.** (1964) Van der Waals Volumes and Radii, *Journal of Physical Chemistry B*, **68**, 441.
- Bons, A.J. & Schryvers, D.** (1988): High resolution EM of stacking irregularities in chlorite crystals, *Ultramicroscopy*, **24**, 426.
- Bos, B. & Spiers, C.J.** (2000): Effect of phyllosilicates on fluid-assisted healing of gouge-bearing faults, *Earth and Planetary Science Letters*, **184**, 199-210.
- Bose, K. & Ganguly, J.** (1995): Experimental and theoretical studies of the stabilities of talc, antigorite and phase A at high pressures with applications to subduction processes. *Earth and Planetary Science Letters*, **136**, 109-121.
- Bostock, M.G., Hyndman, R.D., Rondenay, S. & Peacock, S.M.** (2002): An inverted continental Moho and serpentinisation of the forearc mantle, *Nature*, **417**, 536-538.
- Boudier, F.** (1971): Minéraux serpentiniteux extraits de péridotites serpentinisées des Alpes Occidentales, *Contrib. Mineral. and Petrol.*, **33**, 331-345.
- Bowen, N.L. & Tuttle, O.F.** (1949): The system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Geological Society of America, Bulletin*, **60**, 439-460.
- Brocher, T.M., Parsons, T., Trehu, A.M., Snelson, C.M. & Fisher, M.A.** (2003): Seismic evidence for widespread serpentinized forearc upper mantle along the Cascadia margin, *Geology*, **31**, n°3, 267-270.



- Brown, E.H., Wilson, D.L., Armstrong, R.L. & Harakal, J.E.** (1982): Petrologic, structural, and age relations of serpentinites, amphibolite, and blueschist in the Shuksan suite of the Iron Mountain-Gee Point area, North Cascades, Washington, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **93**, 1087-1098.
- Capitani, G. & Mellini, M.** (sous presse): The modulated crystal structure of the “odd”,  $m = 17$ , antigorite polysome, *American Mineralogist*.
- Caruso, L., Chernosky, J.V., Jr** (1979): The stability of lizardite. *Can. Mineral.*, **17**, 757-769.
- Cati, M., Ferraris, G., Hull, S. & Pavese, A.** (1995): Static compression and H disorder in brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , to 11 GPa: a powder neutron diffraction study. *Physics and chemistry of Minerals*, **22**, 200-206.
- Chapman, J.A. & Zussman, J.** (1959): Further electron optical observations on crystals of antigorite, *Acta Crystallographica*, **12**, 550-552.
- Chernosky, J.V.Jr** (1973): An experimental investigation of the serpentine and chlorite group minerals in the system  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , *PhD Thesis MIT*, Cambridge, MA.
- Chopin, C.** (1984): Coesite and pure pyrope in high grade blueschists of the western Alps, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **86**, 107-118.
- Christensen, N.I.** (1996): Poisson's ratio and crustal seismology, *Journal of Geophysical Research*, **101**, 3139-3156.
- Christoffensen, R. & Kronenberg, A.** (1993): Dislocation interaction in experimentally deformed biotite, *Journal of Structural Geology*, **15**, 1077-1095.
- Coleman, R.G.** (1977): Ophiolites, ancient oceanic lithosphere ? *Springer*, New York, N.Y., 298pp.
- Compagnoni, R., Ferraris, G. & Mellini, M.** (1985): Carlosturanite, a new asbestiform rock-forming silicate from Val Varaita, Italy, *American Mineralogist*, **70**, 767-772.
- Coulton, A.J. & Harper, G.D.** (1992): Timing of serpentinization in the Jozephine ophiolite: implications for the oceanic Moho, *Eos*, **73**, n°43, 537.
- Creissey, B.A.** (1979): Electron Microscopy of serpentine textures, *Canadian Mineralogist*, **17**, 741-756.
- Crocket, J.H.** (2002): Platinum group element geochemistry of mafic and ultramafic rocks, *In*: Cabri, L. Eds. The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-group elements, CIM Special Publication.
- Dal Piaz, V.G., Hunziker, J. & Martinotti, G.** (1972): La zone Sesia-Lanzo e l'evoluzione tettonico-metamorfica delle Alpi nordoccidentali interne, *Memorie della Società Geologica Italiana*, **11**, 433-462.
- De Bermond d'Ars, J., Lecuyer, C. & Reynard, B.** (1999): Hydrothermalism and diapirism in the Archean: Gravitational instability constraints, *Tectonophysics*, **304**, 29-39.
- Décitre, (2002) serp oceanic isotope**
- Deer, X.A., Howie, R.A. & Zussman, J.** (1966): An introduction to the rock-forming minerals, *Eds*: Longman, London.
- Devouard, B.** (1995): Structure et croissance cristalline du chrysotile et des serpentines polygonales. *Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille III*. pp. 182.
- Dodony, I., Posfai, M. & Buseck, P.R.** (2002): Revised structure models for antigorite: An HRTEM study, *American Mineralogist*, **87**, 1443-1457.
- Duffy, T.S., Meade, C., Fei, Y., Mao, H-O. & Hemley, R.J.** (1995): High-pressure phase transition in brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *American Mineralogist*, **80**, 222-230.

- Durney, D.W.** (1972): Solution transfert, an important geological deformation mechanism, *Nature*, **235**, 315-317.
- Ernst, W.G. & Dal Piaz, G.V.** (1978): Mineral parageneses of eclogitic rocks and related mafic schists of the piemonte ophiolite nappe, Breuil St Jacques area, italian western Alps, *American Mineralogist*, **63**, 621-640.
- Evans, B.W. & Trommsdorff, V.** (1970): Regional metamorphism of ultrabasic rocks in the Central Alps: Parageneses in the system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **50/3**, 481-492.
- Evans, B.W., Johannes, W., Otterdoorn, H., Trommsdorff, V.** (1976): Stability of chrysotile and antigorite in the serpentine multisystem. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **56**, 79-93.
- Fernandez, A.** (1997): Etude structurale et petrologique de la transition eclogite/schistes bleus (exemple du Massif du Monviso), *Rapport de maitrise*, Univ-Lyon1.
- Ferraris, G., Mellini, M. & Merlino, S.** (1986) : Polysomatism and the classification of minerals, *Rencontri della Societa Italiana di Mineralogia e Petrografia*, **41**, 181-192.
- Früh-Green, G.L., Plas, A. & Lecuyer, C.** (1996): Petrologic and stable isotope constraints on hydrothermal alteration and serpentinization of the EPR shallow mantle at Hess Deep (site 895), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **147**, 255-288.
- Fryer, P., Fryer, G.J.** (1987): Origin of non-volcanic seamounts in a forearc environment. *in*: "Seamounts. Islands and atolls". Keating, B., Fryer, P. & Batiza, R. eds. Geophysical Monograph, American Geophysical Union, **43**, 61-69.
- Fryer, P., Wheat, C.G., Mottl, M.J.** (1999): Mariana blueschist mud volcanism: Implications for conditions within the subduction zone. *Geology*, **27**, 103-106.
- Fuchs, Y., Linares, J. & Mellini, M.** ( 1998): Mössbauer and infrared spectrometry of lizardite-1T from Monte-Fico, Elba. *Physics and chemistry of Minerals*, **26**, 111-115.
- Gerya, T.V., Stöckhert, B. & Perchuk, A.L.** (2002), Exhumation of high pressure metamorphic rocks in a subduction channel: A numerical simulation, *Tectonics*, **21**, 1-19.
- Gray, D.R. (1979): Microstructure and crenulation cleavage differentiation: Implications on solution deposition processes, *Journal of Structural Geology*, **1**, 73-80.
- Gratier, J.P., Renard, F. & Laubaume, P.** (1999) : How pressure solution creep and fracturing processes interact in the upper crust to make it behave in both a brittle and viscous manner, *Journal of Structural Geology*, **21**, 1189-1197.
- Grauby, O., Baronnet, A., Devouard, B., Soumacker, K., Demirjian, L.** (1998): The chrysotile-polygonal serpentine-lizardite suite synthesized from a 3MgO-2SiO<sub>2</sub>-excess H<sub>2</sub>O gel. EMPG VII, Orléans, *Terra Nova suppl.*, **10(1)**, 24.
- Gregorkiewitz, M., Lebeck, B., Mellini, M. & Viti, C.** (1996): Hydrogen positions and thermal expansion in lizardite-1T from Elba : A low-temperature study using Rietveld refinement of neutron diffraction data. *American Mineralogist*, **81**, 1111-1116.
- Grobety, B.** (2003): Polytypes and high-order structures of antigorite: A TEM study, *American Mineralogist*, **88**, 27-36.
- Guillot, S., Hattori, K.H. & de Sigoyer, J.** (2000): Mantle wedge serpentinization and exhumation of eclogites : Insights from Eastern Ladakh, Northwest Himalaya. *Geology*, **28**, 199-202.
- Guillot, S., Hattori, K., de Sigoyer, J., Nägler, T., & Auzende, A. L.** (2001): Evidence of hydration of the mantle wedge and its role in the exhumation of eclogites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **193**, 115-127.

- Hattori, K. & Guillot, S.** (sous presse): Volcanic fronts as a consequence of serpentinite dehydration in the mantle wedge,
- Hermann, J., Müntener, O., Scambelluri, M.** (2000): The importance of serpentine mylonites for subduction and exhumation of oceanic crust. *Tectonophysics*, **327**, 225-238.
- Hofmeister, A.M., Cynn, H., Burnley, P.C. & Meade, C.** (1999): Vibrational spectra of dense, hydrous magnesium silicates at high pressure: Importance of the hydrogen bond angle. *American Mineralogist*, **84**, 454-464.
- Holtz, M., Solin, S.A. & Pinnavaia, T.J.** (1993): Effect of pressure on the Raman vibrational modes of layered aluminosilicates compounds. *Phys. Rev*, **B48**, 13312-13317.
- Irifune, T., Kuroda, K., Funamori, N., Uchida, T., Takehito, Y., Inoue, T. & Miyajima, N.** (1996): Amorphization of serpentine at high pressure and high temperature. *Science*, **272**, 1468-1470.
- Ishii, K., Saito, M.** (1973) : Synthesis of antigorite. *Am. Mineral.*, **58**, 915-919.
- Ishii, T., Robinson, P.T., Maekawa, H. & Fiske, R.** (1992): Petrological studies of peridotites from diapiric serpentinite seamounts in the Izu-Ogasawara-Mariana forearc, leg 125, *Proceeding of the Ocean Drilling Program, Scientific results*, **125**, 445-463.
- Iturralde-Vinent, M.A.** (1994): Circum-caribbean tectonic and igneous activity and the evolution of caribbean plate: Discussion. *Geol. Soc. of Am. Bull.*, **85**, 1961-1962.
- Iwamori, H.** (1998): Transportation of H<sub>2</sub>O and melting in subduction zones, *Earth and Planetary Science Letters*, **160**, 65-80.
- Jadodzinski, H. & Kunze, G.** (1954a): Die Rollchen-struktur des chrysotils. I Allgemeine Beugungstheorie und Klienwinkelstreuung. *N. Jahrb. Mineral. Mh*, 95-108.
- Jadodzinski, H. & Kunze, G.** (1954b): Die Rollchen-struktur des chrysotils. II Weitwinklerinterferenzen. *N. Jahrb. Mineral.*, **Mh**, 113-130.
- Jiang, S. & Liu, W.** (1984): Discovery and its significance of polven type hydrochrysotile, *Acta Geologica Sinica*, **58**, 136-142.
- Johannes, W.** (1968): Experimental investigation of the reaction forsterite + H<sub>2</sub>O = serpentine + brucite, *Contributions to Mineralogy and Petrography*, **19**, 309-315.
- Jullien, M.** (1995): Polytypisme, ordre d'empilement et interstratification dans la cookeite et les phyllosilicates non micacés du métamorphisme. Influence de la pression. Thesis report, Univ. Rennes, France, 226.
- Jullien, M., Baronnet, A., Goffe, B.** (1996): Ordering of the stacking sequence in cookeite with increasing pressure: An HRTEM study. *Am. Mineral.*, **81**, 67-78.
- Kamimura, A., Kasahara, J., Shinohara, M., Hino, R., Shiobara, H., Fujie, G. & Kanazawa, T.** (2002): Crustal structure at the Izu-Bonin subduction zone around 31°N: implications of serpentinitized materials along the subduction plate boundary, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **132**, 105-129.
- Kerrick, R.** (1977): An historical review and synthesis of research on pressure solution, *Zentralbl. Geol. Paleontol.*, **1**, 512-550.
- Kerrick, D.M. & Connolly, J.A.D.** (2001): Metamorphic devolatilisation of subducted oceanic metabasalts: Implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling, *Earth and Planetary Science Letters*, **189**, 19-29.
- Kleppe, A.K., Jephcoat, A.P. & Welch, M.D.** (2003): The effect of pressure upon hydrogen bonding in chlorite: A Raman spectroscopic study of clinochlore to 26.5 GPa, *American Mineralogist*, **88**, 567-573.

- Kloprogge, J.T., Frost, R.L. & Rintoul, L.** (1999): Single crystal Raman microscopic study of the asbestos mineral chrysotile. *Physics and chemistry of minerals*, **1**, 2559-2564.
- Kronenberg, A.K., Kirby, S.H. & Pinkston, J.** (1990): Basal slip and mechanical anisotropy of biotite, *Journal of Geophysical Research*, **95**, B12, 19257-19278.
- Kunze, G.** (1956): Die gewellte struktur des antigorits, I. *Zeitschrift für Kristallographie*, **108**, 82-107.
- Kunze, G.** (1956): Die gewellte struktur des antigorits, II. *Zeitschrift für Kristallographie*, **110**, 282-320.
- Kunze, G.** (1961): Antigorit. Strukturtheoretische Grundlagen und ihre praktische Bedeutung für die weitere Serpent-Forschung, *Fortschr Mineral*, **39**, 206-324.
- Kuruda, K. & Irifune, T.** (1998): Observation of phase transformations in serpentine at high pressure and high temperature by in situ X ray diffraction measurements, *In: Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*, Geophysical Monograph **101**, American Geophysical Union, 545-554.
- Lagabriele, Y.** (1994): Ophiolites of the southwestern Alps and the structure of the tethyan oceanic lithosphere, *Ophioliti*, **19 (2b)**, 413-434.
- Lagabriele, Y. & Cannat, M.** (1990) : Alpine jurassic ophiolites resemble the modern central atlantic basement, *Geology*, **18**, 319-322.
- Lardeaux, J-M. & Spalla, I.** (1991) : From granulites to eclogites in the Sesia zone (Italia, western Alps) a record of the opening and closure of the Piedmont ocean, *Journal of Metamorphic Geology*, **9**, 35-59.
- Lardeaux, J-M., Gosso, G., Kienast, J.R. & Lombardo, B.** 1982): Relation entre le métamorphisme et la déformation dans la zone de Sesia-Lanzo (Alpes occidentales) et le problème de l'éclogitisation de la croûte continentale, *Bulletin de la Société Géologique de France*, **7**, 783-800.
- Lemaire, C.** (2000): Application des spectroscopies vibrationnelles à la détection d'amiante dans les matériaux et à l'étude des serpentines. Thesis report. Univ. Paris VII, France, 152.
- Lemoine, M.** (1980): Serpentinities, gabbros, and ophicalcites in the piemont-ligurian domain of the western Alps: possible indicators of oceanic fracture zones and associated serpentine protusions in the jurassic-cretaceous Tethys, *Archives des Sciences de Genève*, **33**, 103-116.
- Libowitzky, E.** (1999): Correlation of O-H Stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals, *Monatshfte für Chemie*, **130**, 1047-1059.
- Lin, C.C., Liu, L.G., Mernagh, T.P. & Irifune, T.** (2000): Raman spectroscopic study of hydroxyl-clinohumite at various pressures and temperatures. *Physics and chemistry of minerals*, **27**, 320-331.
- Liou, J.G., Zhang, R.Y. & Cong, B.** (1998): Introduction to geodynamics for high and HHP metamorphism. *Island Arc* **7**, **394**, 1-5.
- Liu, L., Lin, C.C., Mernagh, T.P. & Irifune, T.** (1997): Raman spectra of phase A at various pressures and temperatures. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 2023-2030.
- Liu, L., Lin, C.C., Mernagh, T.P. & Irifune, T.** (1998a): Raman spectra of phase B at various pressures and temperatures. *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 871-877.
- Liu, L., Mernagh, T.P., Lin, C.C., Xu, J. & Inoue, T.** (1998b): Raman spectra of hydrous  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at various pressures and temperatures. *In: Manghnani MH, Yagi T. (eds) Properties of Earth and planetary materials at high pressure and temperature*. American Geophysical Union, Washington, DC, pp 523-530.
- Lombardo, B., Nervo, R., Compagnoni, R., Messiga, B., Kienast, J.R., Mevel, C., Fiora, L., Piccardo, G. & Lanza, R.** (1978): Osservazioni preliminary sulle ofioliti metamorfiche del Monviso (Alpi occidentali), *Rendi conti Societa Italiana di Mineralogia e Petrografia*, **34**, 253-305.

- Lutz, H.D.** (1995): Hydroxide ions in condensed materials – Correlation of spectroscopic and structural data. *Structure and bonding*, **82**, 85-104.
- Mao, H.K. & Bell, P.M.** (1978): Design and varieties of the megabar cell. in "Year book Carnegie Inst. Washington", **80**, 904-908.
- MacDonald, A.H. & Fyfe, W.F.** (1985): Rate of serpentinization in seafloor environments, *Tectonophysics*, **116**, 123-135.
- Mares, V.M. & Kronenberg, A.K.** (1993): Experimental deformation of muscovite, *Journal of Structural Geology*, **15**, 1061-1075.
- Mathlouthi, M. & Genotelle, J.** (1996): Approche moléculaire de la cristallisation du saccharose : rôle de la structure de l'eau et des interactions, <http://www.univ-reims.fr/Externes/AVH/c0304.htm>.
- McDonough, W. & Sun, S.S.** (1995): The composition of the earth, *Chemical Geology*, **120**, 223-253.
- Meade, C. & Jeanloz, R.** (1991): Deep focus earthquakes and recycling water in the mantle. *Science*, **252**, 68-70.
- Mellini, M.** (1982): The crystal structure of lizardite-1T : hydrogen bonds and polytypism. *American Mineralogist*, **67**, 587-598.
- Mellini, M. & Zussman, J.** (1986): Carlstonite (not picrolite) from Taberg, Sweden, *Mineralogical Magazine*, **50**, 675-679.
- Mellini, M. & Zanazzi, F.** (1987): Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Colli, Italy. *American Mineralogist*, **72**, 943-948.
- Mellini, M. & Zanazzi, F.** (1989): Effects of pressure on the structure of lizardite-1T. *European Journal of Mineralogy*, **1**, 13-19.
- Mellini, M., Ferraris, G. & Compagnoni, R.** (1985): Carlstonite : HRTEM evidence of a polysomatic series including serpentine, *American Mineralogist*, **70**, 773-781.
- Mellini, M., Trommsdorff, V. & Compagnoni, R.** (1987): Antigorite polysomatism : behaviour during progressive metamorphism, *Contributions to Mineralogy and petrology*, **97**, 147-155.
- Mellini M. & Viti C.** (1994): Crystal structure of lizardite-1T from Elba, Italy. *American Mineralogist*, **79**, 1194-1198.
- Mellini, M., Fuchs, Y., Viti, C., Lemaire, C. & Linares, J.** (2002) : Insights into the antigorite structure from Mössbauer and FTIR spectroscopies, *European Journal of Mineralogy*, **14**, 97-104.
- Merle, O. & Ballèvre, M.** (1992) : Late cretaceous-early Tertiary detachment fault in the western Alps, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **315(II)**, 1769-1776.
- Messiga, B. & Scambelluri, M.** (1991) : Retrograde PT path for the Voltri Massif eclogites (Ligurian Alps, Italy) : Some tectonic implications, *Journal of Metamorphic Geology*, **9**, 93-109.
- Messiga, B., Kienast, J.R., Rebay, G., Riccardi, P. & Tribuzio, R.** (1999): Cr rich magnesiochloritoid eclogites from the Monviso ophiolites (Western Alps, Italy), *Journal of Metamorphic Geology*, **17**, 287-299.
- Meyerhoff, A.M., Hatten, C.W.** (1968): Diapiric structures in Central Cuba. *Memoir. Am. Ass. of Petrol. Geol.*, **8**, 315-357.
- Millan, G.** (1993): Evolucion de la estructura del macizo de Escambray, sur de Cuba central. Evolution of the structure of the Escambray Massif, south-central Cuba. *Ciencias de la Tierra y del Espacio*, **21-22**, 26-45.

- Millan, G., Somin, M.L.** (1985): Nuevos aspectos sobre la estratigrafía del macizo metamórfico del Escambray. New aspects about the stratigraphy of the Escambray metamorphic massif. *Reporte de Investigacion del Instituto de Geologia y Paleontologia*, **2**, 74.
- Nelmes, R.J., Loveday, J.S., Wilson, R.M., Besson, J.M., Pruzan, P., Klotz, S. & Hull, S.** (1993): Neutron diffraction study of the structure of deuterated ice VIII to 10 Gpa. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1192-1195.
- Nisio, P. & Lardeaux, J-M.** (1987): Retromorphic Fe-rich talc in low temperature eclogites : example from Monviso (Italian western Alps), *Bulletin of Mineralogy*, **110**, 427-437.
- Norrell, G.T., Teixell, A. & Harper, G.D.** (1989): Microstruture of serpentinite mylonites from Josephine ophiolite and serpentinization in retrogressive shear zones, California, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **101**, 673-682.
- Novak, A.** (1974): Hydrogen bonding in solids. Correlation of crystallographic and spectroscopic data. *Structure and bonding*, **18**, 177-216.
- O'Hanley, D.S.** (1996): Serpentinites: Records of tectonic and petrological history, *Oxford Monographs on geology and geophysics*, **86**, 277pp.
- O'Hanley, D.S. & Wicks, F.J.** (1995): Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Colombia, *Canadian Mineralogist*, **33**, part.4.
- Otten, M.T.** (1993): High resolution electron microscopy of polysomatism and stacking defects in antigorite, *American Mineralogist*, **78**, 75-84.
- Pauling, L.** (1930): The structure of the chlorites, *Proceedings of National Academy of Sciences, USA* **16**, 578-582.
- Pardo, G.** (1975): Geology of Cuba. in "The gulf of Mexico and the Caribbean", ed. Nairn, A.E.M. & Stehli, F.G., 552-615.
- Parise, J.B., Leinenweber, K., Weidner, D.J. & Tan, K.** (1994): Pressure-induced H bonding: Neutron diffraction study of brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  to 9.3 Gpa. *American Mineralogist*, **79**, 193-196.
- Pauling, L.** (1930): The structure of chlorites, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, USA **16**, 578-582.
- Peacock, S.M.** (1990): Fluid processes in subduction zone. *Science*, **248**, 329-337.
- Peacock, S.M.** (1991): Numerical simulation of subduction zone pressure-temperature-time paths: constraints on fluids production and arc magmatism, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **335**, 341-353.
- Peacock, S.M.** (1993): The importance of blueschist  $\rightarrow$  eclogite dehydration reactions in the subduction oceanic crust, *Geological Society of America Bulletin*, **105**, 684-694.
- Phillipot, P.** (1993): Fluid melt interaction in mafic eclogites and coesite-bearing metasediments: constraints on volatile recycling during subduction, *Chemical Geology*, **108**, 93-112.
- Phillipot, P., Agrinier, P. & Scambelluri, M.** (1998): Chlorine cycling during subduction of altered crust, *Earth and Planetary Science Letters*, **161**, 33-44.
- Piccardo, G.B., Rampone, E. & Scambelluri, M.** (1988): The alpine evolution of the Erro-Tobbio peridotites (Voltri Massif – Ligurian Alps): some field and petrographic constraints, *Ophioliti*, **13**, 169-174.
- Piotrowska, K.** (1993): Interrelationship of the terranes in Western and Central Cuba. *Tectonophysics*, **220**, 273-282.
- Poli, S. & Schmidt, M.W.** (1995):  $\text{H}_2\text{O}$  transport and release in subduction zones: experimental constraints on basaltic and andesitic systems, *Journal of Geophysical Research*, **100**, 22299-22314.
- Polino, R., Dal Piaz, G.V. & Gosso, G.** (1990): Tectonic erosion at the Adria margin and accretionary processes for the cretaceous orogeny of the Alps, *Mémoire de la Société Géologique de France*, **156**, 345-367.

**Power**, et al. les spinelles chromifères!!!!!!!

**Prichard, H.M.** (1979): A petrographic study of the process of serpentinisation in ophiolites and the oceanic crust. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **63**, 231-241.

**Puchtel, I. & Humayun, M.** (2000): Platinum group elements in Kostomuksha komatiites and basalts: Implications for oceanic crust recycling and core-mantle interaction, *Geochemica and Cosmochimica Acta*, **64**, 4227-4242.

**Radoslovich, E.W.** (1962): The cell dimension and symmetry of layer-lattice silicate. II. Regression relations, *American Mineralogist*, **47**, 617-636.

**Renard, F., Ortoleva, P. & Gratier, J.P.** (1997): Pressure solution in sandstones: influence of clays and dependence on temperature and stress, *Tectonophysics*, **280**, 257-266.

**Rietmeijer, F.J.M. & Mackinnon, I.D.R.** (1985): Poorly graphitized carbon as a new cosmo thermometer for primitive extraterrestrial materials, *Nature*, **316**, 733-736.

**Robinson, K. & Shaw, E.R.S.** (1952): Summarized proceedings of a conference on structures of silicate minerals – London November 1951. *British Journal of Applied Physics*, **3**, 277-282.

**Roubault, M.** (1963) : Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant, Lamarre-Poinat, *Eds*

**Sakai R., Kusakabe, M., Noto, M. & Ishii, T.** (1990): Origin of water responsible for serpentinization of the Izu-Bonin-Ogasawara-Mariana forearc seamounts in view of hydrogen and oxygen isotope ratios, *Earth and Planetary Science Letter*, **40**, 231-242.

**Scambelluri, M., Hoogerduijn Strating, E.H., Piccardo, G.B., Vissers, R.L.M. & Rampone, E.** (1991): Alpine olivine- and titanian clinohumite-bearing assemblages in the Erro-Tobbio peridotite (Voltri Massif, NW Italy), *J. Metamorphic Geol.*, **9**, 79-91.

**Scambelluri, M., Müntener, O., Hermann, J., Piccardo, G.B. & Trommsdorff, V.** (1995): Subduction of water in the mantle : History of an Alpine peridotite. *Geology*, **23**, 459-462.

**Scambelluri, M., Bottazzi, P., Trommsdorff, V., Vannucci, R., Hermann, J., Gomez-Pugnaire, M.T. & Vizcaino, V.** (2001): Incompatible element-rich fluids released in deeply subducted mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, **192**, 457-470.

**Schmidt, M.W. & Poli, S.** (1998): Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letter*, **163**, 361-379.

**Schwartz, S.** (2000): La zone piémontaise des Alpes occidentales : un paléo-complexe de subduction. Arguments métamorphiques, géochronologiques et structuraux, *Thèse de doctorat*, univ-lyonI, 341p.

**Schwartz, S., Lardeaux, J-M., Guillot, S. & Tricart, P.** (2000): Diversité du métamorphisme éclogitique dans le massif ophiolitique du Monviso (Alpes occidentales, Italie), *Geodynamica Acta*, **13**, 169-188.

**Schwartz, S., Allemand, P., Guillot, S.** (2001): Numerical model of effect of serpentinites on the exhumation of eclogitic rocks: insights from the Monviso ophiolitic massif (Western Alps). *Tectonophysics*, **342**, 193-206.

**Serna, C.J., White, J.L. & Velde, B.D.** (1979): The effect of aluminium on the infra-red spectra of 7 angström trioctahedral minerals. *Mineralogical Magazine*, **43**, 141-148.

**Shaw, S.E. & Flood, H.L.** (1974): Eclogite from serpentinites near Attuga, New South Wales, *Journal of Geological Society of Australia*, **21**, 377-385.

**Sheppard, S.M.F.** (1980): Isotope evidence for the origin of water during metamorphic processes in oceanic crust and ophiolite complexes, *Colloques Int. CNRS*, **272**, 135-147.

**Spear, F.S.** (1993): Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths. *Mineral. Soc. Am., Mon. Ser.* 799.

- Spinnler, G.E.** (1985): HRTEM study of antigorite, pyroxene, serpentine reactions and chlorite. Ph.D thesis, Arizona State Univ., Tempe, Arizona.
- Steadman, R.** (1964): The structure of trioctahedral kaolinite-type silicates, *Acta Crystallographica*, **15**, 924-927.
- Tiburczy, J.A., Duffy, T.J., Ahrens, T.J. & Lange, M.A.** (1991): Shock wave equation of state of serpentine to 150 GPa: Implications for the occurrence of water in the Earth's lower mantle, *Journal of Geophysical Research*, **96B**, 18011-18027.
- Trommsdorff, V.** (1983): Metamorphose magnesiumreicher Gesteine: Kritischer Vergleich von Natur, Experiment und thermodynamischer Datenbasis, *Fortschr. Miner.*, **61**, 283-308.
- Trommsdorff, V. & Evans, B.W.** (1974): Alpine metamorphism of peridotitic rocks, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **54**, 333-354.
- Trommsdorff, V. & Evans, B.W.** (1980): Titanian hydroxyl-clinohumite: Formation and breakdown in antigorite rocks (Malenco, Italy), *Contrib. Mineral. Petrol.*, **72**, 229-242.
- Trommsdorff, V., Piccardo, G.B. & Montrasio, A.** (1993): From magmatism through metamorphism to sea floor emplacement of subcontinental Adria lithosphere during pre-alpine rifting (Malenco, Italy), *Schweiz. Petrogr. Mitt.*, **73**, 191-203.
- Trommsdorff, V., Lopez Sanchez-Vizcaino, V., Gomez-Pugnaire, M.T., Muntener, O.** (1998): High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **132**, 139-148.
- Uehara, S.** (1998): TEM and XRD studies of antigorite superstructure. *Can. Mineral.*, **36**, 1595-1605.
- Uehara, S. & Shirozu, H.** (1985): Variations in chemical composition and structural properties of antigorite, *Mineralogical Magazine*, **12**, 299-318.
- Uehara, S., Kamata, K.** (1994): Antigorite with large supercell from Saganoseki, Oita Prefecture, Japan. *Can. Mineral.*, **32**, 93-103.
- Ulmer, P. & Trommsdorff, V.** (1995): Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, **268**, 858-861.
- Veblen, D.R.** (1991): Polysomatism and polysomatic series: A review and applications, *American Mineralogist*, **76**, 801-826.
- Veblen, D.R. & Buseck, P.R.** (1979): Serpentine minerals: Intergrowth and new combination structures, *Science*, **206**, 1398-1400.
- Velde, B. & Martinez, G.** (1981): Effect of pressure on OH-stretching frequencies in kaolinite and ordered aluminous serpentine. *American Mineralogist*, **66**, 196-200.
- Viti, C.** (1997): Electron diffraction pattern of natural antigorites: a still unknown modulated crystal structure. In *Electron crystallography*, D.L., Dorset, S., Hovmöller, X., Zou, eds., Klumer Academy Publishers, the Netherlands, 419-422.
- Viti, C. & Mellini, M.** (1994): Crystal structure of lizardite-1T from Elba, Italy. *American Mineralogist*, **79**, 1194-1198.
- Viti, C., Mellini, M.** (1996): Vein antigorites from Elba Island, Italy. *Eur. J. Mineral.*, **8**, 423-434.
- Viti, C. & Mellini, M.** (1997): Contrasting chemical compositions in associated lizardite and chrysotile in veins from Elba, Italy. *European Journal of Mineralogy*, **9**, 585-596.
- Viti, C. & Mellini, M.** (1998): Mesh textures and bastites in the Elba retrograde serpentinites, *European journal of Mineralogy*, **10**, 1341-1359.



- Wang, X., Zhang, R. & Liou, J.G.** (1995): UHPM terrane in east central China, *In*: Coleman, R.G., Wang, X. (Eds.), *Ultra high pressure metamorphism*, Cambridge university press, 356-390.
- Welch, M.D. & Marshall, W.G.** (2001): High-pressure behavior of clinocllore. *American Mineralogist*, **86**, 1380-1386.
- Wenner, D.B. & Taylor, H.P.** (1973): Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and, continental ophiolites complexes, *American Journal of Sciences*, **273**, 202-239.
- Whittaker, E.J.W.** (1953): The structure of chrysotile, *Acta Crystallographica*, **6**, 726-748.
- Whittaker, E.J.W. & Zussmann, J.** (1956): The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. *Mineralogical Magazine*, **31**, 107-126.
- Whittaker, E.J.W. & Wicks, F.J.** (1970): Chemical differences among the serpentine "polymorphs": a discussion, *American Mineralogist*, **55**, 1025-1044.
- Wicks, F.J. & Whittaker, E.J.W.** (1975): A reappraisal of the structures of serpentine minerals, *Canadian Mineralogist*, **13**, 227-243.
- Wicks, F.J. & Whittaker, E.J.W.** (1977): Serpentine texture and serpentinisation, *Canadian Mineralogist*, **15**, 459-488.
- Wicks, F.J. & O'Hanley, D.** (1988): Serpentine Minerals : Structure and petrology. *In* "Reviews in Mineralogy. Hydrous Phyllosilicates" Ed. Bailey, S.W., **19**, 91-167.
- Wu, X.J. & Li, F.H.** (1989): High resolution transmission electron microscopy study of the superstructure of Xiuyan jade and Matterhorn serpentine, *Acta Crystallographica*, **B45**, 129-136.
- Wunder, B. & Schreyer, W.** (1997): Antigorite : High-pressure stability in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH). *Lithos*, **41**, 213-227.
- Wunder, B., Baronnet, A. & Schreyer, W.** (1997): Ab-initio synthesis and TEM confirmation of antigorite in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MSH), *American Mineralogist*, **82**, 760-764.
- Wunder, B., Wirth, R. & Gottschalk, M.** (2001): Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content, *European Journal of Mineralogy*, **13**, 485-495.
- Yada, K.** (1967): Study of chrysotile asbestos by high resolution electron microscopy, *Acta Crystallographica*, **A23**, 704-707.
- Yada, K.** (1971): Study of microstructure of chrysotile asbestos by high resolution electron microscopy, *Acta Crystallographica*, **A27**, 659-664.
- Yada, K.** (1979): Microstructures of chrysotile and antigorite by high-resolution electron microscopy, *Canadian Mineralogist*, **17**, 679-691.
- Yada, K. & Liu, W.** (1987): Polygonal microstructures of polven chrysotile observed by high resolution electron microscopy. *Sixth Meeting of Eoupean Clay Group, Seville, Spain*, pp 596-597.
- Zandt, G.** (2002): The slippery slope, *Nature*, **417**, 497-498.
- Zussman, J.** (1954): Investigation of the crystal structure of antigorite, *Mineralogical Magazine*, **30**, 498-512.
- Zussman, J., Brindley, G.W. & Comer, J.J.** (1957): Electron diffraction studies of serpentine minerals, *American Mineralogist*, **42**, 666-670.
- Zvyagin, B.B.** (1967): Electron-diffraction analysis of clay mineral structure, R.W. Fairbridge (Ed.), Plenum Press, N.Y.